



Élaboration de fibres optiques nanostructurées dopées aux ions de terres rares : influence des paramètres de fabrication sur la synthèse et la croissance des nanoparticules

Valerie Mauroy

► To cite this version:

Valerie Mauroy. Élaboration de fibres optiques nanostructurées dopées aux ions de terres rares : influence des paramètres de fabrication sur la synthèse et la croissance des nanoparticules. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Nice Sophia Antipolis, 2012. Français. NNT : . tel-00780371

HAL Id: tel-00780371

<https://theses.hal.science/tel-00780371>

Submitted on 23 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS

École Doctorale : Sciences Fondamentales et Appliquées

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

dans la spécialité : **PHYSIQUE**

par

Valérie MAUROY

**ÉLABORATION DE FIBRES OPTIQUES NANOSTRUCTURÉES DOPÉES
AUX IONS DE TERRES RARES :
INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE FABRICATION SUR LA SYNTHÈSE
ET LA CROISSANCE DES NANOPARTICULES**

Soutenue le 4 Octobre 2012 devant la commission composée de :

Anne-Marie Jurdyc	Directrice de recherche, CNRS (Villeurbanne)	<i>Présidente</i>
Elin Søndergård	Directrice de laboratoire, Saint Gobain Recherche (Aubervilliers)	<i>Rapporteur</i>
Mohamed Bouazaoui	Professeur, Université de Lille	<i>Rapporteur</i>
Stéphane Chaussedent	Professeur, Université d'Angers	<i>Examineur</i>
Bernard Dussardier	Chargé de recherche, CNRS (Nice)	<i>Directeur de thèse</i>
Wilfried Blanc	Chargé de recherche, CNRS (Nice)	<i>Co-directeur de thèse</i>

à 14h au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée

Isole toi si tu veux, mais jamais seul.
Bernard Laporte.

Table des matières

Introduction générale	16
1 Fibres optiques dopées aux ions de terres rares : Généralités	21
1.1 Les fibres optiques	22
1.2 Les ions de terres rares	26
1.2.1 Structure électronique	26
1.2.2 Interaction du rayonnement avec les ions : principe d'amplification	28
1.2.3 Élargissement des transitions électroniques	30
1.3 Les verres de silice	32
1.3.1 La structure du verre	32
1.3.2 La formation du verre	34
1.3.3 Séparation de phase	36
1.4 Élaboration d'une fibre optique	38
1.4.1 Réalisation d'une préforme par MCVD	39
1.4.2 Réalisation d'une fibre par étirage	44
1.5 Les particules et les fibres optiques	44
1.5.1 Les nanoparticules dans les fibres optiques	45
1.5.2 Synthèse des nanoparticules	46
1.6 Méthodes de caractérisations	47
1.6.1 Caractérisations optiques de la fibre	48
1.6.2 Imagerie - Traitements d'images	49
Microscope électronique à balayage	49
Traitement d'images	52
1.6.3 Caractérisations spectroscopiques	55
Émission et mesure de temps de vie	55
Résonance Paramagnétique Electronique	56
2 Variation de la composition	59
2.1 Influence de l'agent nucléant	60
2.1.1 Influence de la nature de l'agent nucléant	61
a) Effet de la position du domaine d'immiscibilité : série 1	61

b) Effet de l'élément (alcalino-terreux) lors d'immiscibilité au dessus du liquidus : série 2	63
2.1.2 Influence de la concentration en calcium dans la solution de dopage	69
a) Influence de la concentration en calcium pour une faible puissance de dépôt (1,4) : série 1	69
b) Influence de la concentration du calcium pour une forte puissance de dépôt (1,7) : série 2	72
2.1.3 Influence de la concentration en magnésium dans la solution de dopage	77
a) Influence de la concentration du magnésium pour une étape de densification faible (4 passes) : série 1	78
b) Influence de la concentration du magnésium pour une étape de densification importante (7 passes) : série 2	80
2.2 Influence de la concentration en phosphore	89
2.2.1 Influence du phosphore avec la présence de germanium dans le cœur optique : série 1	90
2.2.2 Influence du phosphore sans la présence de germanium dans le cœur optique : série 2	92
2.3 Influence de la concentration en germanium	97
2.4 Influence de la concentration en aluminium	100
2.4.1 Influence de la concentration en aluminium dans le cas d'un dopage au calcium : série 1	100
2.4.2 Influence de la concentration en aluminium dans le cas d'un dopage au magnésium : série 2	102
3 Variation des cycles thermiques	111
3.1 Évolution des particules lors de la fabrication	112
3.2 Évolution du dépôt poreux avec la température de dépôt	116
3.2.1 Analyse du dépôt poreux	116
3.2.2 Analyse des nanoparticules en fonction du dépôt et de la densification	119
3.3 Influence des cycles thermiques lors de la phase de densification	125
3.3.1 Influence du cycle thermique lors de la phase de densification pour un dopage au calcium : série 1	125
3.3.2 Influence du cycle thermique lors de la phase de densification pour un dopage à 0,1 mol/l de magnésium : série 2	127
3.3.3 Influence du cycle thermique lors de la phase de densification pour un dopage à 0,5 mol/l de magnésium : série 3	131
3.4 Influence des cycles thermiques lors de la phase du rétreint	134
3.4.1 Influence du cycle thermique lors de la phase de rétreint pour un dopage avec 0,1 mol/l de calcium : série 1	134
3.4.2 Influence du cycle thermique lors de la phase de rétreint pour un dopage avec 1 mol/l de calcium : série 2	139
3.4.3 Influence du cycle thermique lors de la phase de rétreint pour un dopage avec 0,5 mol/l de magnésium : série 3	140

3.5	Influence de l'étirage	144
3.5.1	Analyse des nanoparticules le long de l'étirage	144
3.5.2	Influence de l'étirage sur les échantillons	145
4	Compositions et environnements des nanoparticules	149
4.1	Compositions des nanoparticules	150
4.1.1	NanoSims	150
4.1.2	EDX	151
4.1.3	Structure des nanoparticules	151
4.2	Environnements de l'erbium	152
4.2.1	Caractérisations de l'environnement de Er^{3+} par EXAFS	152
4.2.2	Caractérisations spectroscopiques de Er^{3+}	153
4.3	Vers une fibre amplificatrice	155
	Conclusion générale	159
	Liste des échantillons	162
	Bibliographie	165

Introduction générale

Ce travail de thèse, réalisé au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de Nice (Université de Nice-Sophia Antipolis CNRS UMR7336), est consacré à la fabrication et à la caractérisation de fibres optiques nanostructurées. L'objectif de fabriquer de telles fibres réside dans le choix de modifier et de contrôler les propriétés spectroscopiques d'ions de terres rares. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes focalisés sur le dopage d'ions erbium. Cet ion possède un fort potentiel applicatif puisqu'il est à la base des fibres amplificatrices 5EDFA : Erbium-Doped Fiber Amplifier) utilisées dans les télécommunications. Il est essentiellement utilisé pour les amplificateurs optiques à $1,5\mu m$, gamme de transparence des fibres optiques en silice.

Les fibres optiques sont principalement réalisées en silice, en verres fluorés ou en chalcogénures. La silice possède de faibles pertes à $1,5\mu m$, un faible coût de production et de bonnes caractéristiques mécaniques et optiques. Cependant, malgré ces avantages, la silice a quelques limites notamment par rapport aux propriétés spectroscopiques des ions de terres rares. La silice étant constituée d'un réseau de tétraèdres (fortement connectés), elle n'offre qu'une faible solubilité aux ions dopants. Des agrégats se forment lorsque la concentration en ions dopants dépassent les 100 *ppm*. Ces agrégats accroissent les mécanismes de transferts d'énergie induisant des extinctions de luminescence. Pour s'affranchir de ce problème, des modificateurs de réseau sont ajoutés. Ils dépolymérisent le réseau ouvrant ainsi des sites pour les ions de terres rares. La silice possède par ailleurs une énergie de phonon d'environ $1100cm^{-1}$, induisant une forte probabilité de désexcitation non-radiative. Enfin, les spectres d'émission de fluorescence d'un silicate d'erbium sont moins larges que dans d'autres matériaux. Pour répondre à de nouvelles applications, les recherches actuelles visent à modifier les caractéristiques spectroscopiques telles que la largeur de la bande d'émission ou les durées de vie de fluorescence. Afin de conserver les avantages de la silice, nous cherchons à modifier l'environnement local de l'ion erbium en les isolant dans des nanoparticules.

Les recherches sur l'inclusion de nanoparticules dans les fibres optiques sont peu nombreuses et utilisent différentes méthodes de fabrication. La plupart de ces techniques nécessitent des traitements thermiques après l'obtention des fibres pour former les particules, rajoutant une étape de fabrication et fragilisant la fibre. Une autre voie de synthèse consiste à préparer les nanoparticules préalablement puis à les insérer lors de l'étape du trempage en solution. Ces recherches

présentent à chaque fois des nanoparticules cristallines [1]. L'équipe du CGCRI (Calcutta, Inde) étudie également des nanoparticules d'ytterbium réalisées in-situ par MCVD [2–4]. Ils obtiennent des nanoparticules cristallines.

La voie originale développée au LPMC consiste à obtenir les nanoparticules directement au cours du procédé MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition), sans appliquer de post-traitement thermique à la fibre ni de préparation de nanoparticules. Ce travail a pour but de comprendre l'effet de la fabrication MCVD sur la création et l'évolution de ces nanoparticules ainsi que l'étude de leurs propriétés spectroscopiques afin d'obtenir une ingénierie de la fluorescence. Le laboratoire ne possédant pas de techniques de caractérisations à l'échelle nanométrique nécessaire à ce projet, nous avons collaboré avec le CHREA (Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications CNRS UPR10) basé à Valbonne.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- Le **chapitre I** permet de situer le contexte de l'étude, en présentant les notions de base permettant la compréhension des résultats. La réalisation et la caractérisation des fibres sont également présentées.
- Le **chapitre II** rassemble les observations faites sur l'influence de l'agent nucléant (Sr, Ca, Mg), par sa nature et sa concentration dans la solution de dopage. Le rôle du phosphore et du germanium dans le cœur optique est également présenté. Pour finir, l'influence d'un compensateur de charge (Al) pour un contrôle des nanoparticules est étudié.
- Le **chapitre III** concerne l'influence des paramètres de fabrication notamment des cycles thermiques nécessaires à la réalisation d'une fibre optique. Chacune des différentes étapes est analysée.
- Le dernier chapitre (**chapitre IV**) est consacré aux modifications spectroscopiques obtenues et aux paramètres de fabrications permettant de les obtenir.

Chapitre 1

Fibres optiques dopées aux ions de terres rares : Généralités

1.1	Les fibres optiques	22
1.2	Les ions de terres rares	26
1.2.1	Structure électronique	26
1.2.2	Interaction du rayonnement avec les ions : principe d'amplification	28
1.2.3	Élargissement des transitions électroniques	30
1.3	Les verres de silice	32
1.3.1	La structure du verre	32
1.3.2	La formation du verre	34
1.3.3	Séparation de phase	36
1.4	Élaboration d'une fibre optique	38
1.4.1	Réalisation d'une préforme par MCVD	39
1.4.2	Réalisation d'une fibre par étirage	44
1.5	Les particules et les fibres optiques	44
1.5.1	Les nanoparticules dans les fibres optiques	45
1.5.2	Synthèse des nanoparticules	46
1.6	Méthodes de caractérisations	47
1.6.1	Caractérisations optiques de la fibre	48
1.6.2	Imagerie - Traitements d'images	49
	Microscope électronique à balayage	49
	Traitement d'images	52
1.6.3	Caractérisations spectroscopiques	55
	Émission et mesure de temps de vie	55
	Résonance Paramagnétique Electronique	56

Ce chapitre a pour objectif d'introduire les notions nécessaires à la compréhension de notre projet. La première partie porte sur de brèves généralités sur les fibres optiques. La seconde partie introduira la spectroscopie de l'erbium. La suivante sera consacrée aux verres de silice. Nous expliquerons, dans une quatrième partie, la réalisation des fibres optiques par MCVD. Par la suite, le contexte et un rapide état de l'art des nanoparticules dans les fibres optiques seront discutés. Puis ce chapitre se terminera par une présentation des techniques de caractérisations utilisées au cours de ce projet.

1.1 Les fibres optiques

Une fibre optique peut être décrite de manière simple comme un fil guidant la lumière d'un point A à un point B. Le guidage de la lumière a été mis en évidence par Daniel Colladon en 1841 [5] par le biais de la réflexion totale dans un jet d'eau (Figure 1.1). Cette expérience est ensuite reprise par John Tyndall en 1854 devant la Société Royale Britannique. Il faut attendre les années 1920 pour que Clarence W. Hansel découvre le principe et que Heinrich réalise la première expérience d'un guidage d'une image à l'aide de fibres de verre en 1930. Les premières applications des fibres de verre concernent la médecine avec la réalisation du premier fibroscope en 1957. Les recherches sur les fibres optiques pour le transport d'information commencent réellement lorsque Charles Kao conclut que la limitation pour l'atténuation de la lumière dans une fibre optique peut être inférieure à 20 dB/km dans une fibre de silice avec des impuretés. En 1970 la société Corning [6] obtient la première fibre en silice à faible perte (20 dB/km). Le premier système de télécommunications par fibre est posé à Chicago en 1977. Les premières fibres optiques amplificatrices pour compenser les pertes liées à la propagation afin de faciliter l'utilisation de fibres sur de longues distances sont développées dans les années 80 [7, 8]. Ces nouvelles fibres actives provoquent un fort engouement pour les chercheurs et les industriels. Un attrait particulier est porté pour l'amplificateur à fibre optique dopée erbium (EDFA, Erbium Doped Fiber Amplifier) fonctionnant dans une fenêtre autour de 1550 nm qui a transformé le domaine des télécommunications. Les fibres optiques dopées erbium trouvent aussi leurs applications pour la réalisation de lasers à fibre émettant à 1550 nm [9]. Aujourd'hui, les liaisons tout optique sur de grandes distances et avec de hauts débits sont possibles. Pour plus d'information sur l'histoire des fibres optiques la lecture du livre de J. Hecht [10] est recommandée.

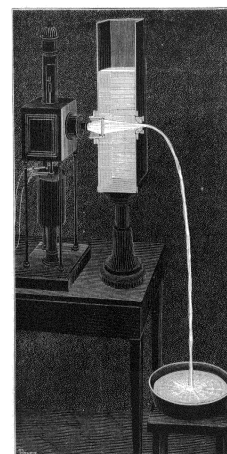


FIGURE 1.1 – Expérience de la fontaine lumineuse de Colladon [5].

Le cœur (milieu diélectrique) d'une fibre optique est un guide d'onde cylindrique dans lequel la lumière se propage. Cette partie optique est centrée sur l'axe optique avec un diamètre de quelques μm constant le long de cet axe et d'indice de réfraction n_c . Le cœur est entouré d'une

gaine d'indice de réfraction n_g , qui sera plus faible que celui du cœur afin de confiner la lumière dans le cœur. Cette différence d'indice est induite par l'ajout de dopants. Ces deux parties optiques sont entourées d'une gaine de silice de moindre pureté. Le diamètre de l'ensemble de la fibre est de $125 \mu m$. La fibre est enrobée d'un revêtement polymérique afin de la protéger de l'environnement extérieur et de renforcer les propriétés mécaniques. La Figure 1.2 montre les différentes couches qui constituent une fibre optique avec un profil à saut d'indice qui peut être écrit de la manière suivante :

$$n(r) = n_c \text{ pour } -a < r < a \text{ (a : rayon du cœur)}$$

$$n(r) = n_g \text{ pour } r > a$$

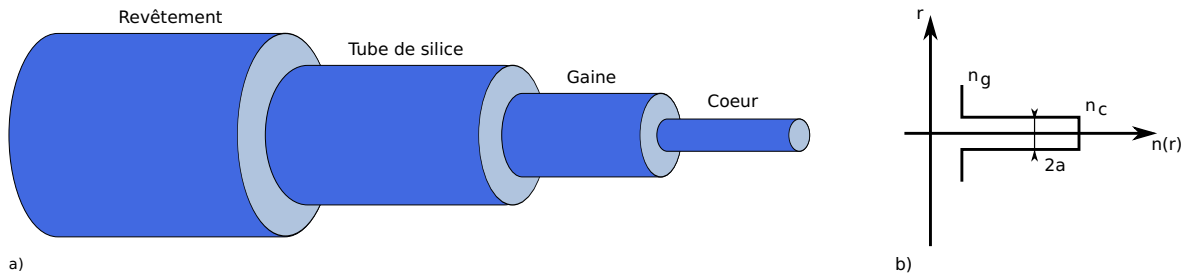


FIGURE 1.2 – a) Schéma de la structure d'une fibre. b) Profil d'indice d'une fibre à saut d'indice.

Le principe de guidage peut être expliqué en première approche par l'optique géométrique. Pour qu'un rayon lumineux se propage à l'intérieur du cœur, il est nécessaire d'avoir une réflexion totale interne à l'interface cœur-gaine. Cela implique une condition sur l'inclinaison du rayon entrant dans le cœur (angle θ_a de la Figure 1.3) permettant de définir un cône d'acceptance appelé ouverture numérique (ON) défini de la manière suivante :

$$ON = \sin \theta_a = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad (1.1)$$

Afin de faciliter l'injection de la lumière à l'entrée de la fibre, il est préférable d'avoir l'angle limite θ_a le plus grand possible. Ceci s'obtient en pratique en choisissant une différence d'indice Δn (différence d'indice entre la gaine et le cœur) importante.

En pratique, la longueur d'onde de la lumière étant proche de celle du cœur, l'optique géométrique n'est plus valable. La propagation de la lumière est alors décrite par une approche modale. Lorsque la différence d'indice entre le cœur et la gaine optique est faible, la composante transverse du champ électrique satisfait à l'équation :

$$\Psi = \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (1.2)$$

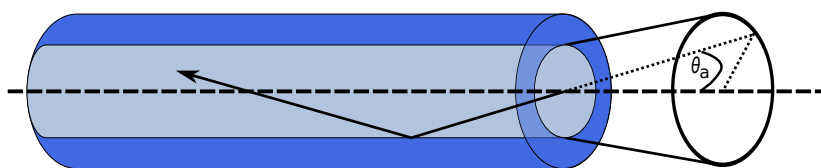


FIGURE 1.3 – Schéma d'un rayon en réflexion totale se propageant dans le cœur.

La solution de l'équation s'écrit sous la forme :

$$\Psi(r, \phi, z, t) = \psi(r, \phi) \cdot e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (1.3)$$

où ω est la fréquence de l'onde, β la constante de propagation et $\psi(r, \phi)$ est un mode de propagation. De la résolution de ces équations, il ressort que les modes guidés satisfont la condition :

$$n_g^2 k_0^2 < \beta^2 < n_c^2 k_0^2 \quad (1.4)$$

où $k_0 = \omega/c$. En considérant la continuité de l'interface cœur-gaine et la continuité de la dérivée $\partial\psi/\partial r$ en $r = a$, il ressort que la constante de propagation est caractérisée par deux valeurs l et m . Les modes associés sont appelés LP_{lm} . Une description plus détaillée de cette approche peut être trouvée dans le livre de A. K. Ghatak et de K. Thyagarajan [11].

Les modes sont principalement répartis dans le cœur mais s'étendent aussi dans la gaine optique. Le nombre de modes guidés dépend des paramètres opto-géométriques de la fibre. On définit λ_c la longueur d'onde de coupure pour laquelle la fibre est dite monomode (seul le mode fondamental LP_{01} se propage si $\lambda > \lambda_c$) telle que :

$$\lambda_c = \frac{2\pi r_c ON}{2,40448} \quad (1.5)$$

où r_c représente le rayon du cœur. Le guidage monomode est généralement préféré. Dans le cas des télécommunications, ce type de guidage permet de s'affranchir des problèmes de dispersion inter-modale entraînant un élargissement des impulsions lumineuses. Les lasers à fibre sont aussi basés sur des fibres monomodes afin d'avoir un faisceau de sortie pratiquement gaussien (limitation de la divergence, stabilisation du pointé laser).

Différents types de dégradation peuvent se produire lors de la propagation d'un signal : l'atténuation (le signal perd de l'intensité) et la dispersion (le signal s'élargit temporellement).

Dans le cadre de ce projet, nous nous intéressons plus particulièrement à l'atténuation. La puissance s'atténue le long de la fibre selon la loi Beer-Lambert :

$$P_1 = P_2 \cdot e^{-\alpha L} \quad (1.6)$$

Où P_1 est la puissance de sortie, P_2 la puissance d'entrée, L la longueur de la fibre en m (mètre) et α le coefficient d'atténuation s'exprimant en m^{-1} . Ce coefficient caractérise les propriétés de transmission d'une fibre optique sur une gamme de longueur d'onde. Dans le cas de la silice, le spectre d'atténuation typique est représenté sur la figure 1.4. Le minimum de pertes est obtenu à $1,5 \mu m$. Le pic à $1,37 \mu m$ est associé aux liaisons O-H, dont l'on sait maintenant s'affranchir.

Le spectre de la Figure 1.4 permet de voir les différentes contributions d'atténuation d'un signal. Les quatre principales sources d'atténuation sont présentées. D'autres peuvent aussi contribuer à augmenter l'atténuation (telles que les pertes dues aux impuretés et/ou aux défauts de

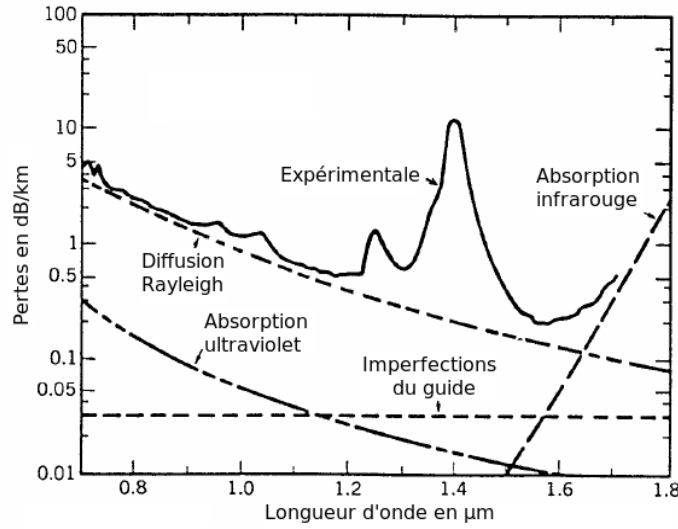


FIGURE 1.4 – Atténuation dans une fibre de silice avec les contributions des différentes origines de l'atténuation [11].

structures). Les pertes Rayleigh sont les plus importantes (pour $\lambda < 1,5 \mu\text{m}$) dans les verres de silice (pure ou dopée), où elles représentent 85 % de l'atténuation. Elles sont principalement dues aux fluctuations locales de densité et de composition dans la structure du verre. Pour plus de détails le lecteur peut se reporter au livre de J. P. Meunier [12].

Deux types de diffusion peuvent intervenir en présence des nanoparticules. La diffusion de type Mie intervient lorsque les particules (ou cristallites) diffusant la lumière ont une taille proche des longueurs d'onde incidentes. Typiquement, on considère ce régime de diffusion lorsqu'on est en présence de particules d'un rayon entre 10 et 0,1 fois la longueur d'onde incidente (typiquement dans notre cas, cela correspondrait à des nanoparticules de $15 \mu\text{m}$ à 150 nm). Complexe, cette théorie n'est quantitative que dans le cas de particules sphériques. La puissance diffusée selon ce régime est maximale lorsque la longueur d'onde incidente et le rayon des particules sont proches. La diffusion de type Rayleigh n'intervient, elle, que pour les très petites particules, c'est-à-dire, celles dont le diamètre est typiquement dix fois inférieur aux longueurs d'onde incidentes (dans notre cas les particules devraient être inférieures à 150 nm). Les pertes dues à cette diffusion s'expriment de la manière suivante :

$$\alpha_{\text{Rayleigh}}(\text{dB/m}) = 4,34 \cdot C_{\text{Rayleigh}} \cdot N \cdot \Gamma \quad (1.7)$$

Où N est la densité de particules (m^{-3}), Γ est le facteur de recouvrement entre le mode de propagation et le cœur contenant les nanoparticules et C_{Rayleigh} est le coefficient de diffusion défini par [13] :

$$C_{\text{Rayleigh}} = \frac{(2\pi)^5}{48} \cdot \frac{d^6}{\lambda^4} \cdot n_m^4 \cdot \left(\frac{n_n^2 - n_m^2}{n_n^2 + 2n_m^2} \right)^2 \quad (1.8)$$

Où d est le diamètre de la nanoparticule, n_m et n_n sont les indices de réfraction de la matrice et de la nanoparticule, respectivement.

tel-00780371, version 1 - 23 Jan 2013

tel-00780371, version 1 - 23 Jan 2013

tel-00780371, version 1 - 23 Jan 2013

tel-00780371, version 1 - 23 Jan 2013

tel-00780371, version 1 - 23 Jan 2013

tel-00780371, version 1 - 23 Jan 2013

Leur structure électronique est celle du xénon $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6]$ à laquelle s'ajoutent 2 électrons dans la couche 6s, des électrons (N variant de 1 à 14) dans la couche 4f et pour quelques éléments (le cérium, le gadolinium et le lutécium) un électron dans la couche 5d. Le plus souvent, dans des solides la forme la plus stable de ces éléments est celle d'ions trivalents TR^{3+} de configuration $[Xe] 4f^N$, N étant le nombre d'électrons de la couche f. La configuration des couches externes complètes (5s et 5p) des terres rares étant la même, leurs propriétés chimiques sont similaires. Elles permettent de protéger la couche 4f, optiquement active, des interactions avec l'environnement. Les transitions électroniques entre les sous-niveaux de cette couche sont ainsi faiblement affectées par l'introduction de l'atome dans une matrice hôte. Les spectres d'émission et d'absorption de la terre rare incorporée dans une matrice correspondent à la caractéristique de la terre rare libre. Celle-ci est alors faiblement influencée par le champ électrique de l'environnement chimique de la matrice [18].

La Figure 1.6 présente les différentes interactions auxquelles est soumis un ion de terres rares. Les niveaux d'énergies électroniques d'un ion de terres rares inclus dans une matrice sont les résultats des différents termes de l'hamiltonien H , $H = H_O + H_C + H_{SO} + H_{CC}$. Le premier terme se rapporte à l'énergie cinétique des électrons et à l'interaction électron-noyau (configuration 4f). Le deuxième reflète les interactions coulombiennes entre les électrons de la couche, ce qui permet une levée de dégénérescence de la couche 4f en sous-niveaux (termes spectraux) 2H , 4F , 4S , 4I . En ce qui concerne l'erbium, le terme spectral qui nous intéresse est le 4I , correspondant au niveau d'énergie le plus bas. Le troisième terme décrit les interactions entre le spin et le moment orbital de chaque électron. Les moments résultant caractérisant le terme spectral 4I se couplent ensuite pour aboutir à une deuxième levée de dégénérescence en sous-niveaux (multiplet) $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$ et $^4I_{9/2}$. Le dernier terme de l'hamiltonien décrit l'influence du champ électrique (champ cristallin) créé par les charges qui entourent la terre rare. Les multiplets sont alors dégénérés en 8 et 7 sous-niveaux Stark pour les niveaux $^4I_{15/2}$ et $^4I_{13/2}$, respectivement. Dans les matrices vitreuses, il est souvent admis que l'ion se trouve dans une symétrie très basse ce qui implique une levée de dégénérescence totale.

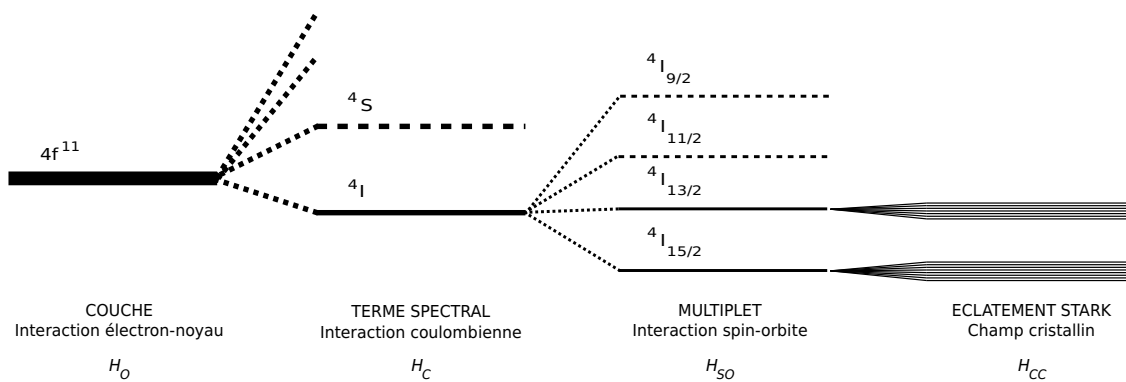


FIGURE 1.6 – Levées de dégénérescence successives du niveau $4f^{11}$ de l'erbium trivalent dans un environnement chimique.

1.2.2 Interaction du rayonnement avec les ions : principe d'amplification

L'interaction des ions terres rares avec un rayonnement électromagnétique provoque des transitions entre les différents niveaux d'énergie suivant plusieurs mécanismes. Dans ce paragraphe, les principaux mécanismes seront introduits afin de comprendre le phénomène d'amplification. Pour une étude plus précise, le lecteur peut se reporter aux références suivantes [11, 19, 20].

Absorption

Considérons une onde électromagnétique composée de photons d'énergie $E = h\nu$ qui traverse un matériau contenant des ions de terres rares. Si les photons ont une énergie proche de l'énergie ΔE séparant l'état fondamental et l'état excité d'un ion, ils peuvent être absorbés. Ces derniers passent de l'état fondamental à l'état excité comme le montre la Figure 1.7 a). Cependant, les ions ne restent pas indéfiniment dans l'état excité. S'il n'y a aucune sollicitation extérieure, ils retournent dans leur état d'énergie minimale selon un processus radiatif avec l'émission de lumière ou selon un processus non-radiatif avec la production de phonons.

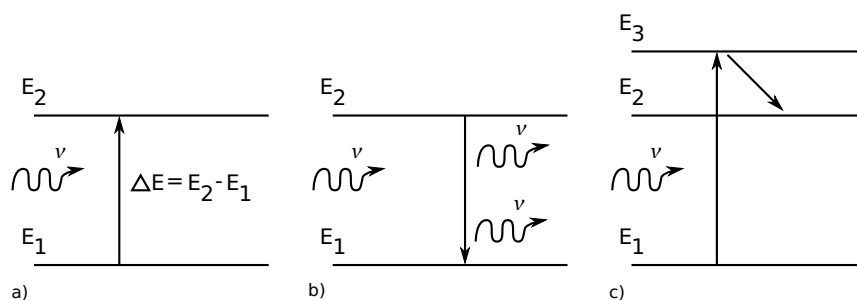


FIGURE 1.7 – Absorption d'un photon a), émission stimulée d'un photon b) et relaxation non radiative c).

Emission spontanée

Dans ce cas, les ions excités se dés excitent spontanément au bout d'un temps fini vers l'état fondamental en rendant le surplus d'énergie sous forme d'une émission de lumière.

Emission stimulée

L'émission stimulée est directement induite par l'interaction entre un ion dans l'état excité (E_2) et un photon d'énergie correspondant à la transition entre les deux niveaux. Au passage de ce photon l'ion initialement dans le niveau excité se dés excite en émettant un photon identique en longueur d'onde, en direction et en phase. L'émission stimulée agit comme une duplication de la lumière (Figure 1.7 b)).

Relaxation multiphonon

Lorsque les ions terres rares se trouvent dans des niveaux excités, ils peuvent se dés exciter en dissipant l'énergie vers le réseau par la création de phonons (Figure 1.7 c)). La probabilité de ce processus dépend de la température [21, 22].

Transfert d'énergie

Lorsque la concentration en ions dopants est importante, la distance entre les ions diminue ce qui peut permettre des interactions entre les ions de terres rares donnant naissance à des phénomènes de transfert d'énergie. Différents types de processus peuvent intervenir :

- Le transfert direct : lorsqu'un ion est dans un état excité (donneur), et un autre dans l'état fondamental (accepteur) ils peuvent échanger leur énergie (Figure 1.8 a)).
- La diffusion de l'excitation est une succession de transferts radiatifs qui se produit jusqu'à ce que l'énergie soit transférée puis dissipée. Ce mécanisme néfaste est pour l'amplification optique il dépeuple le niveau d'amplification et allonge la durée de vie.
- L'addition de photons par transfert d'énergie correspond à un échange d'énergie entre deux ions d'un même état. Il s'agit d'un processus d'up-conversion où on obtient des émissions de plus courte longueur d'onde que l'excitation.
- La relaxation dite croisée est schématisée sur la Figure 1.8 b). Les électrons des ions donneurs et accepteurs se trouvent sur des niveaux intermédiaires après transfert. La probabilité de ce transfert d'énergie dépend du recouvrement entre la section efficace d'émission de l'ion donneur et la section efficace d'absorption de l'ion accepteur. Dans de nombreux cas, les niveaux intermédiaires se dés excitent non-radiativement vers le niveau fondamental de telle sorte que la totalité de l'énergie d'excitation est perdue ; c'est le phénomène d'extinction de fluorescence.

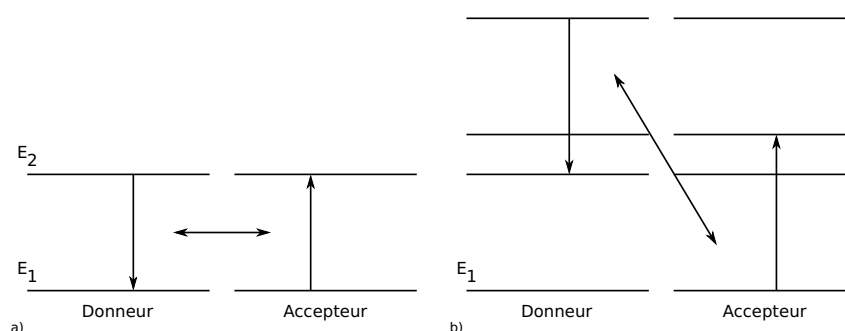


FIGURE 1.8 – Transfert d'énergie direct a) et par relaxation croisée b).

Principe de l'amplificateur optique

Les fibres optiques dopées erbium sont principalement utilisées dans les amplificateurs optiques et les lasers à fibre. Le diagramme d'énergie de l'ion erbium présenté sur la Figure 1.9 montre les différentes longueurs d'onde d'absorption. L'intérêt de l'erbium pour les amplificateurs optiques réside dans l'émission de photons autour de 1550 nm après excitation à 980 nm . La Figure 1.10 présente schématiquement le rôle de l'erbium dans un amplificateur optique.

En pompant la fibre à 980 nm , les ions erbium sont excités et passent du niveau $^4I_{15/2}$ au niveau $^4I_{11/2}$. La silice possède une grande énergie de phonon (par rapport à l'écart énergétique) qui permet une dés excitation non radiative rapide de l'état $^4I_{11/2}$ vers l'état $^4I_{13/2}$ (relaxation non radiative). La durée de vie de l'état $^4I_{13/2}$ n'est quant à elle pas ou faiblement perturbée par les phonons de la silice, l'ion erbium peut interagir avec le signal injecté dans la fibre autour de

1550 nm permettant l'amplification du signal (émission stimulée).

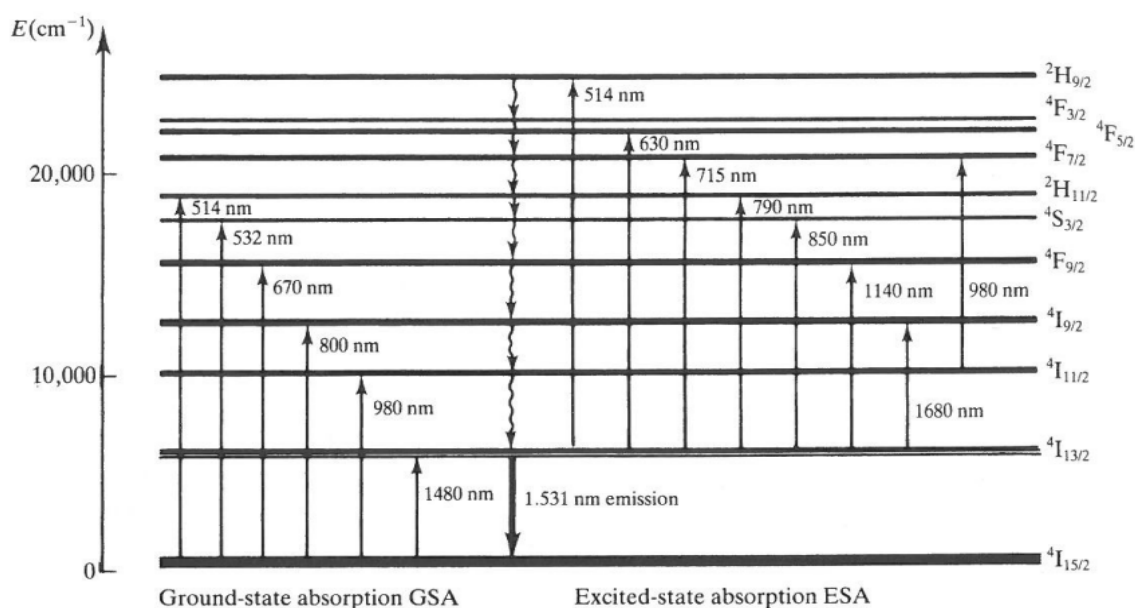


FIGURE 1.9 – Diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+} , avec les longueurs d'ondes d'absorption depuis l'état fondamental et depuis l'état excité [19].

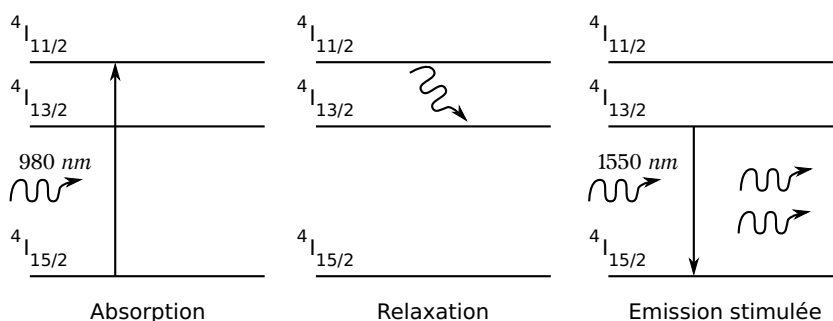


FIGURE 1.10 – Principe d'amplification dans le cas d'un EDFA.

1.2.3 Élargissement des transitions électroniques

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, une interaction entre un ion de terres rares et un rayonnement électromagnétique peut conduire à une transition électronique. Cette dernière peut être élargie par différents mécanismes.

Largeur inhomogène

Lorsque les ions de terres rares sont dispersés dans une matrice tel que le verre, l'environnement local de chaque ion est différent, correspondant à des sites différents. Les propriétés spectroscopiques dépendent de la symétrie. Cela induit qu'un site est caractérisé par une position en longueur d'onde d'émission. En supposant une répartition statistique des ions dans différents sites légèrement déformés, une bande d'émission associée à ces différentes transitions électroniques présente une forme gaussienne. La largeur à mi-hauteur correspond à la largeur

inhomogène alors que la base est attribuée à la distribution des sites (Figure 1.11). Cet élargissement subsiste même à température nulle.

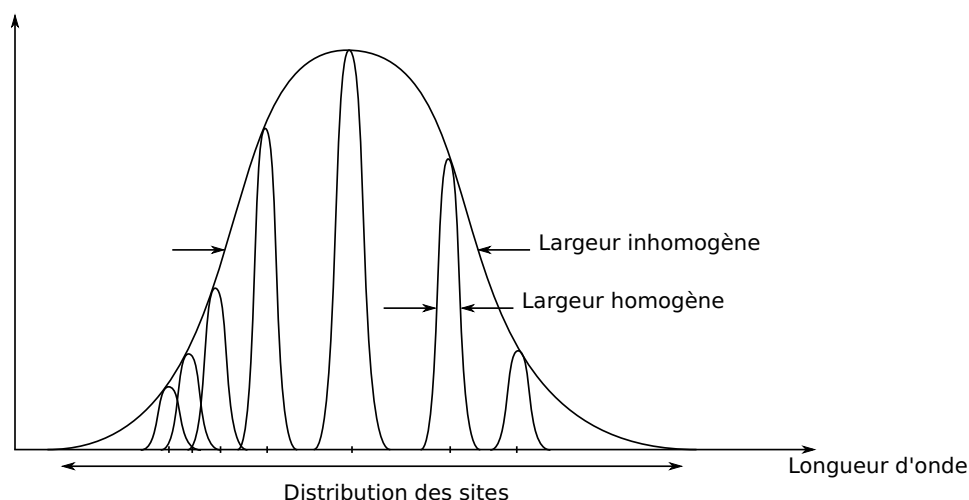


FIGURE 1.11 – Schéma des différents élargissements, l'enveloppe inhomogène est l'enveloppe des raies homogènes propres à chaque ion.

Largeur homogène

La largeur homogène d'une transition entre les niveaux d'énergie d'un ion terre rare correspond à la largeur naturelle des niveaux initial et final de la transition considérée. Elle est directement liée à la durée de vie radiative du niveau excité. Cette largeur dépend aussi du couplage entre les ions terres rares et les phonons de la matrice hôte.

Trois types de verre sont principalement utilisés pour la réalisation de fibres optiques : les verres de silice, les verres fluorés et les verres de chalcogénures. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la silice est un matériau privilégié. Cependant, il possède quelques limites notamment par rapport aux propriétés spectroscopiques des ions de terres rares. La silice est constituée d'un réseau de tétraèdres de SiO_4 qui offre une faible solubilité aux ions dopants. Au-delà d'une concentration de 100 *ppm*, des agrégats d'ions luminescents se forment. Ceci a pour effet d'accroître les mécanismes de transferts d'énergie pouvant induire des extinctions de luminescence. Pour s'affranchir de ce problème, des oxydes modificateurs du réseau (Al_2O_3 ou P_2O_5 par exemple) sont introduits. Ces ions dépolymérisent le réseau de silice et ouvrent des sites dans lesquels viennent se loger les ions de terres rares. La silice possède par ailleurs une énergie de phonons ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) élevée, deux fois plus que celle des verres fluorés par exemple. Certaines transitions électroniques ont alors une forte probabilité de désexcitation non-radiative. Enfin, la silice étant un verre, les spectres d'émission ou d'absorption ont des profils de bandes (et non pas de raies comme dans les cristaux) liés aux élargissements homogènes et surtout inhomogènes. En fonction de la nature du verre, les bandes de ces spectres seront caractéristiques comme le montre la Figure 1.12. Même si les propriétés spectroscopiques des ions terres rares ne bougent que faiblement, elles peuvent être modifiées et cela même dans un verre à base de silice.

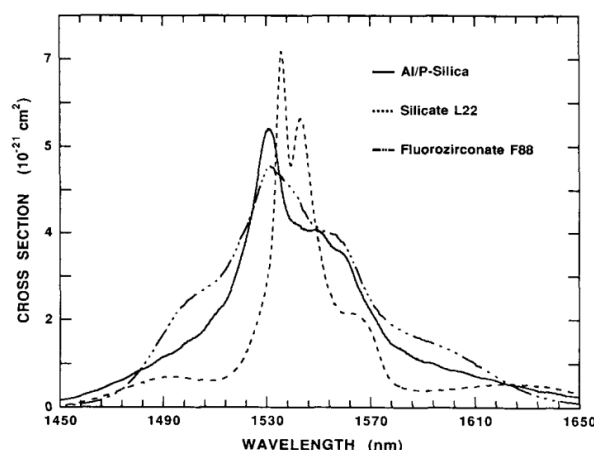


FIGURE 1.12 – Spectres de sections efficaces d'émission de Er^{3+} dans différents verres [23].

1.3 Les verres de silice

Il existe une famille de matériaux susceptibles d'avoir les propriétés d'un solide tout en ne possédant pas d'ordre à longue distance : les solides non-cristallins. Un verre est obtenu généralement par le refroidissement d'un liquide ; lors de ce refroidissement il acquiert les propriétés d'un solide.

1.3.1 La structure du verre

Un verre est essentiellement constitué de :

* *Formateurs de réseau* : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ...

Un élément est formateur lorsqu'il a les capacités de former un verre à lui seul. Ce sont généralement des éléments métalliques, de valence assez élevée (généralement 3 ou 4, parfois 5) qui forment des liaisons mi-covalentes, mi-ioniques avec les atomes d'oxygène. Ils sont peu nombreux et appartiennent surtout aux groupes V et VI de la classification périodique. La figure 1.13 présente la structure 2D de la silice constituée de tétraèdres SiO_4 selon une forme cristalline a) et amorphe b). Chaque atome de silice est relié à quatre atomes d'oxygène ; on parle alors d'oxygène pontant O^P .

Tenant compte de la structure des oxydes connus à l'époque pour leur capacité d'exister à l'état vitreux, Zachariasen [24] émet l'hypothèse qu'un réseau peut être désordonné si l'oxyde respecte ces quatre règles :

- le nombre d'oxygène entourant le cation doit être petit,
- aucun oxygène ne doit être lié à plus de 2 cations,
- les polyèdres d'oxygène peuvent avoir des sommets en commun, mais pas d'arrêtes ni de faces,
- chaque polyèdre doit être partagé au moins avec trois sommets voisins.

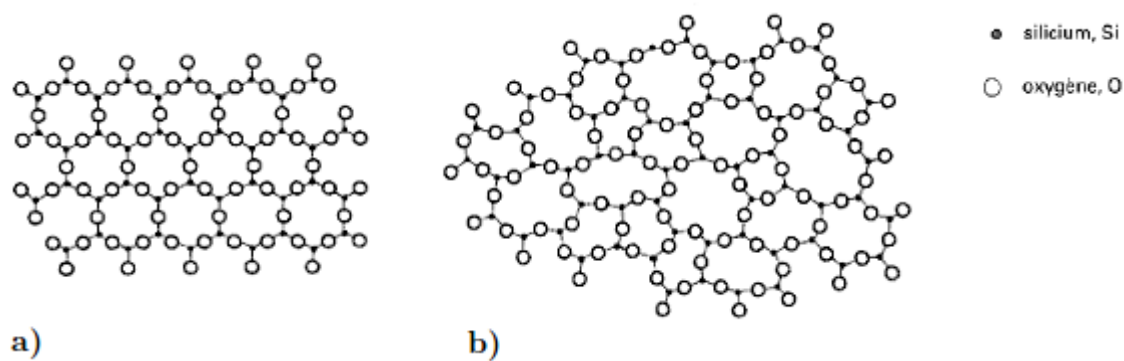


FIGURE 1.13 – Structure de la silice cristalline : le quartz a), amorphe : verre de silice b).

* Modificateurs de réseau : CaO , Li_2O , Na_2O , K_2O ...

Les modificateurs de réseau (ou non-formateurs) ne peuvent pas former de verre à eux seuls. Ce sont essentiellement des alcalins, des alcalino-terreux, dans une moindre mesure certains éléments de transition et des terres rares. Ils sont habituellement plus volumineux (rayon ionique plus important) que les formateurs de réseau, faiblement chargés et donnent des polyèdres de grande coordinence. Leurs liaisons avec les atomes d'oxygène sont plus ioniques que celles établies par les formateurs. L'ajout de ces oxydes modificateurs provoque des ruptures de liaison ce qui permet de transformer des oxygènes pontants en oxygènes non-pontants comme le montre la figure 1.14. L'avantage d'utiliser des modificateurs est de faciliter les opérations d'élaboration et de mise en forme. En effet, l'ajout de modificateurs diminue la viscosité à la température du liquidus ; les températures telles que celles de transition vitreuse et de fusion sont modifiées.

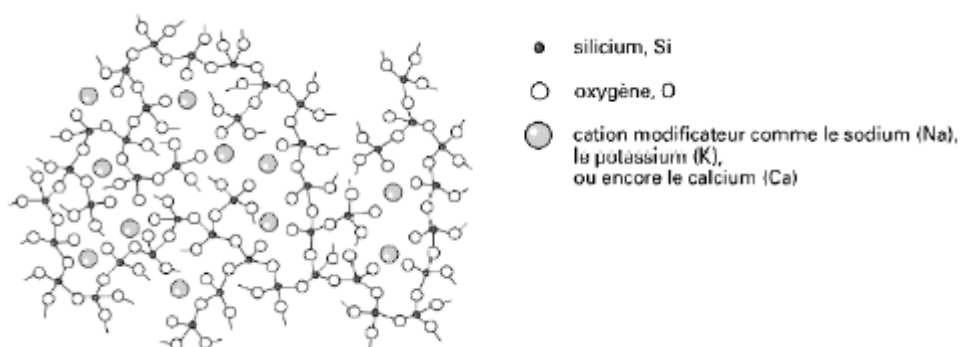


FIGURE 1.14 – Influence de l'ajout d'oxyde de sodium sur la microstructure de la silice amorphe.

Certains éléments sont considérés comme des oxydes dits intermédiaires tels que Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO . En fonction de la composition du verre, ils se comportent soit comme des formateurs de réseau soit comme des modificateurs.

Cependant, depuis une vingtaine d'années, le développement des grands équipements, notamment de l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure), a montré que les oxygènes voisins des ions modificateurs étaient ordonnés. Les cations possèdent les mêmes coordinences avec l'oxygène et les mêmes distances M-O que celles observées dans les silicates cristallisés. L'ion Na^+ a été vu par EXAFS en coordinence 5 au centre d'un bi-prisme quadratique dans les verres silicatés, mais en coordinence plus élevée (6, 8) dans les verre aluminosilicatés. Le Ca^{2+} est essentiellement trouvé en coordinence 6 au centre d'un octaèdre. Cette impression d'ordre à courte distance a conduit Greaves [25,26] à abandonner le modèle du réseau continu désordonné (Continuous Random Network) de Zachariasen et à formuler l'hypothèse de la co-existence de deux réseaux interconnectés : l'un lié aux cations formateurs, l'autre aux cations modificateurs. Ce modèle, le Modified Random Network, est schématisé sur la Figure 1.15.

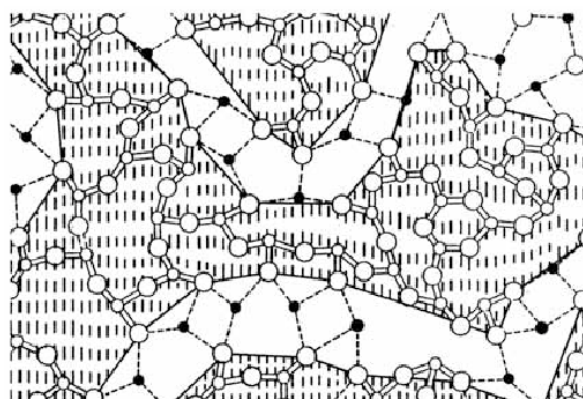


FIGURE 1.15 – Modèle du réseau aléatoire modifié pour un verre de silicate. Les zones grisées sont formées de tétraèdre SiO_4 . Les cations modificateurs établissent la jonction entre ces domaines [25].

1.3.2 La formation du verre

Par définition la vitrification est l'aptitude d'un liquide à former un solide amorphe. Elle peut être facile pour les polymères ou pour les mélanges d'oxydes riches en silice, mais elle reste difficile voire impossible pour les métaux, l'eau... Un verre est généralement obtenu par refroidissement à partir de l'état de fusion, mais d'autres voies de synthèses permettent l'obtention du verre telles que : les procédés sol-gel, l'irradiation du quartz, les dépôts par pulvérisation...

Lors d'un refroidissement du liquide une cristallisation peut se déclencher. Il est essentiel pour la formation d'un verre de ne pas former de cristaux. D'un point de vue thermodynamique, l'état solide est obtenu à partir d'une phase liquide. Ce passage est appelé transition vitreuse, caractérisée par la température de transition vitreuse T_g . C'est un paramètre compliqué ; aucune théorie ne parvient à expliquer entièrement le phénomène macroscopique qui se produit au voisinage de T_g . La température de transition vitreuse dépend de nombreux facteurs dont la structure moléculaire ; sa mesure exacte n'est pas aisée. Elle est mise en évidence par l'évolution des propriétés thermodynamiques (par exemple le volume spécifique, l'enthalpie, la capacité thermique, le coefficient de dilatation) en fonction de la température.

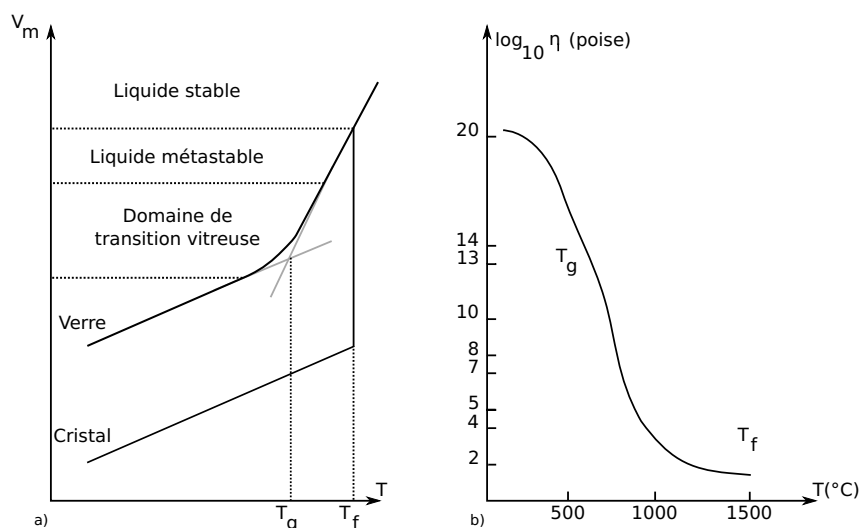


FIGURE 1.16 – a) Représentation schématique du domaine de transition vitreuse d'un verre, V_m est le volume molaire. b) Représentation de l'évolution de la viscosité d'un sodocalcique en fonction de la température.

Par exemple, en s'intéressant à la variation du volume (Figure 1.16 a) lors d'un refroidissement, au-dessus de la température de fusion (T_f) le liquide est dans un état thermodynamique stable. Pour des températures inférieures à cette dernière, l'état le plus stable thermodynamiquement correspond à l'état cristallisé. Mais si la viscosité est trop importante ou le refroidissement très rapide, la cristallisation n'a pas le temps de se produire et un liquide surfondu est obtenu. Aucune discontinuité du volume n'est observée et sa pente reste inchangée. En poursuivant le refroidissement (en dessous de T_g), la viscosité du liquide augmente de façon exponentielle (Figure 1.16 b) et le liquide surfondu devient quasiment solide. Lorsqu'il atteint environ 10^{12} poises, la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux et un changement de pente est observé (la pente devient la même que celle du composé cristallisé). Le matériau final correspond à un solide avec le désordre structural d'un liquide : **un verre**. L'entropie est donc plus élevée dans un verre que dans un cristal. Cependant, la transition vitreuse pour un liquide donné ne se produit pas à une température immuable, elle varie suivant la vitesse de refroidissement dans un domaine de température que l'on appelle : **domaine de transition vitreuse**. La température de transition vitreuse est d'autant plus élevée que la vitesse de refroidissement est importante comme le montre la Figure 1.17.

De manière simple, un verre se forme s'il n'y a pas eu de cristallisation qui apparaît suivant deux étapes :

- la germination ou nucléation correspond à l'apparition d'une phase cristalline stable à partir d'un liquide surfondu ou d'une solution sursaturée,
- la croissance est le processus qui va suivre la germination et permettre l'augmentation de taille des germes pour conduire aux cristaux.

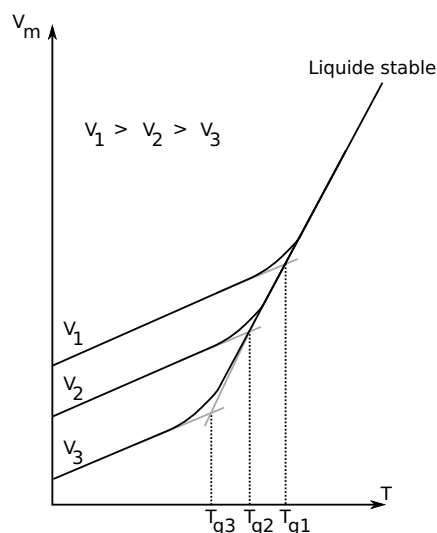


FIGURE 1.17 – Représentation schématique du domaine de transition vitreuse d'un verre.

1.3.3 Séparation de phase

Le phénomène de séparation de phase est fréquent. Elle peut être simple [27–29] ou multiple (possible si le matériau est soumis à plusieurs paliers successifs de traitements thermiques) [30–32]. Cette immiscibilité peut se produire à l'état liquide, lors du refroidissement du verre (à partir d'un verre "homogène") ou lors de traitements thermiques (à partir d'un verre "homogène"). Elle est recherchée dans le cas des vitrocéramiques ou des verres vycor[®] et pyrex[®]. Si la taille des domaines est grande, la démixtion peut être observée à l'oeil nu.

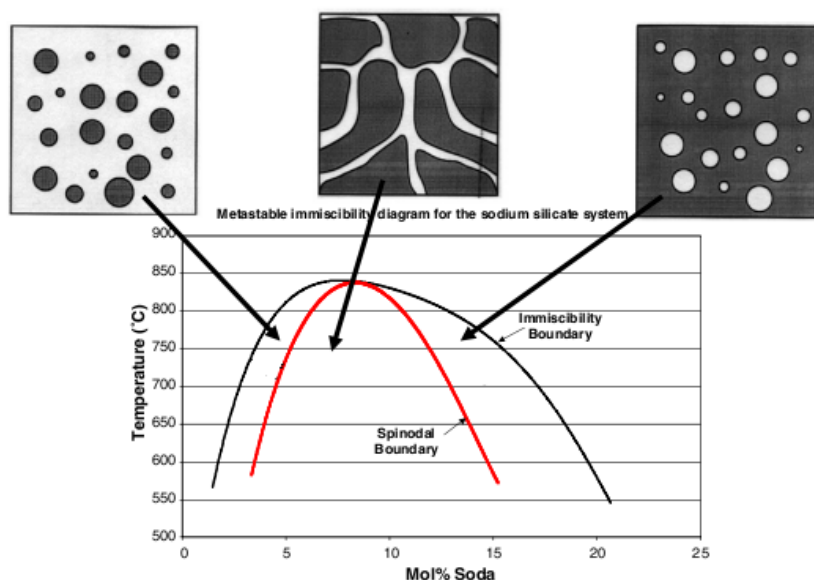


FIGURE 1.18 – Diagramme d'immiscibilité pour un silicate de sodium avec les différentes structures obtenues en fonction de la région d'immiscibilité [33].

Le diagramme de phase d'un binaire est schématisé sur la Figure 1.18. A haute température le liquide est homogène. Le composé n'est plus miscible lorsque la température diminue : le

système est alors formé de deux phases distinctes. Les phases engendrées par la séparation de phase sont issues de deux processus. Si le système est sous le dôme de la spinodale, le processus de décomposition spinodale est observé. Si le système est sous le dôme d'immiscibilité, sa séparation de phase se fera par nucléation - croissance [28].

Processus de décomposition spinodale

Pour minimiser son énergie, le verre modifie légèrement et continument sa composition, jusqu'à séparer en deux phases distinctes. Ce processus conduit à une structure interconnectée.

Processus par nucléation - croissance

Ce processus est réalisé suivant deux étapes. La **nucléation** est le processus de génération aléatoire d'une nouvelle phase formant des nucléus dispersés dans une matrice. La composition de cette nouvelle phase est constante au cours du processus. Elle conditionne le nombre de nucléus créés et par conséquent leurs évolutions et leurs propriétés ultérieures. Si leur formation est obtenue aux contacts des parois des creusets ou par l'ajout d'agent nucléant, on parle alors de **nucléation hétérogène**. En l'absence de ces sources de germination artificielle, on dit que la **nucléation est homogène**. A plus haute température lorsque le nucléus a une taille suffisante, il peut croître grâce à l'étape de **croissance**. Un mécanisme d'agglomération se met en place et dépend des taux de diffusion des éléments.

Les vitrocéramiques sont généralement obtenues en appliquant un traitement thermique tel que celui représenté sur la Figure 1.19. Un premier palier à une température de l'ordre de 800 °C d'une durée typique d'une heure, permet la nucléation. Le matériau est alors chauffé à une température supérieure pendant quelques heures pour assurer la croissance des particules.

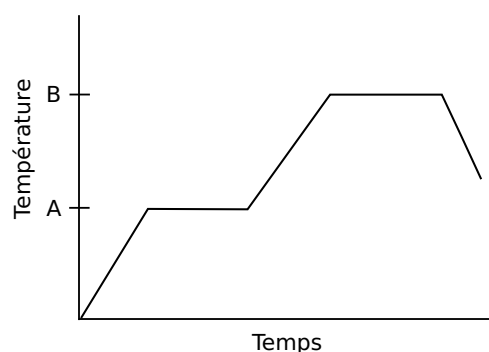


FIGURE 1.19 – Schéma de traitements thermiques idéaux pour une vitrocéramique.

Théoriquement ce phénomène est expliqué généralement par la théorie classique de nucléation (CNT). Toutefois, la théorie n'est pas en accord avec les données expérimentales, comme par exemple lors des mesures des vitesses de nucléation dans différents silicates [34]. Cette théorie est basée sur des hypothèses telles que :

- Quelle que soit la taille du nucleus, il est décrit avec les variables macroscopiques. Cette hypothèse est remise en question notamment par les travaux de Gutzow *et Al.* [35] ou de Roskosz *et Al.* [36].

- La formation d'un germe sphérique est considérée avec une interface d'épaisseur nulle afin de minimiser l'énergie de surface. Les recherches de Weinberg *et Al.* [37] et de James [29] montrent que l'énergie interfaciale dépend de la taille et de la température. De plus Sen *et Al.* [34] montrent qu'il existe une rugosité de surface.
- Les propriétés des nucléus sont supposées constantes au cours de la croissance.

Le problème majeur réside dans le manque d'informations sur la formation du nucléus. La théorie classique de nucléation n'explique pas les chemins conduisant à la formation de nucléus. Il est supposé que les atomes se regroupent un à un dans un arrangement régulier il n'y a alors qu'un seul paramètre d'ordre. Or il faut considérer à la fois des fluctuations de densité et de structure. Un modèle de nucléation à deux étapes est proposé, une première qui regroupe les atomes dans une zone puis une seconde qui forme le nucléus [38–41]. Toutefois, il est nécessaire de mieux comprendre les structures mésoscopiques. A ce jour, aucun modèle ne permet de prédire correctement la séparation de phase. Ce domaine de recherches est actuellement très actif et l'avènement de nouvelles techniques de caractérisation à l'échelle nanométrique devrait permettre d'apporter de nouvelles pistes de réflexion [42,43]. Malgré l'absence d'un modèle théorique fiable, des résultats de simulations par dynamique moléculaire permettent de rendre compte de phénomènes de séparation de phase. A titre d'exemple, nous pouvons citer le Laboratoire de Photonique d'Angers qui a obtenu des résultats prometteurs en observant une séparation de phase dans un binaire $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ [44,45].

1.4 Élaboration d'une fibre optique

De nombreuses méthodes de réalisation de fibres optiques ont été développées. Certaines sont encore utilisées actuellement et de nouvelles méthodes se développent. Quelques techniques peuvent être citées :

- La technique **Rod-in-Tube** consiste à réaliser une préforme en insérant des barreaux ou tubes dans un tube de maintien. L'avantage de ce type de montage est la facilité et la rapidité de l'assemblage d'une préforme. Toutefois, il est nécessaire de posséder des barreaux et tubes de dimensions et de nature appropriées, ce qui est contraignant notamment pour la conception de fibres optiques "hors normes".
- La technique **Double Creuset** permet la réalisation directe de fibres optiques, elle a été proposée par Midwinter en 1979 [46]. Deux creusets cylindriques sont encastrés l'un dans l'autre. Celui à la périphérie correspond au matériau constituant la gaine optique ; le creuset au centre du système correspond au cœur de la fibre optique. L'augmentation de la température permet la fusion ou le ramollissement des deux matériaux, qui s'écoulent alors à travers les creusets. Un cône de coulée se forme et la fibre est étirée.
- La technique dite de **Core Suction**, développée par Goel dans les années 2000 [47], consiste à monter en température au-delà de la T_g du verre qui constituera le cœur de la fibre et à l'aspirer dans un tube creux à l'aide d'une pompe à vide. Cette méthode simple nécessite une faible quantité de matériau et ouvre de larges perspectives de réalisation de préformes dont le cœur est composé de matériaux vitreux optiquement intéressants.
- La voie **sol-gel** utilise des formulations chimiques d'hydrolyse et de condensation d'un

précurseur (alkoxyde de silicium) qui permettent d'obtenir un sol de SiO_2 , puis un gel poreux. Ce gel subit différents traitements thermiques afin de le transformer en un verre à basse température.

- Les techniques en **phase vapeur** se distinguent en deux grandes catégories [48] :
 - Les procédés externes, les réactions d'oxydation des halogénures se font par hydrolyse directement dans la flamme du chalumeau (OVD Outside Vapor Deposition, VAD Vapor Axial Deposition).
 - Les procédés internes, pour lesquels la réaction d'oxydation des halogénures se produit à l'intérieur d'un tube qui constitue à la fois la chambre de réaction et la gaine mécanique de la fibre finale. La méthode de référence et qui est développée au LPMC est la MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) mais il existe des variantes telles que la PCVD (Plasma Chemical Vapour Deposition) où le chalumeau utilisé pour la MCVD est remplacé par un plasma interne induit par un réacteur micro-onde. Ce procédé assure une meilleure pureté des matériaux déposés et est plus rapide que la MCVD. Toutefois, l'investissement en est très onéreux.

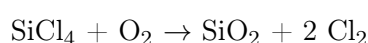
1.4.1 Réalisation d'une préforme par MCVD

La méthode MCVD a été développée en 1974 par les Laboratoires Bell [49–51]. Son principe est simple, il consiste à faire réagir en phase vapeur des halogénures réactifs avec l'oxygène qui sert de gaz vecteur. Ceci permet de déposer des matériaux de très grande pureté à l'intérieur d'un tube de silice, monté préalablement sur un tour de verrier (Figure 1.20). Le tube est en perpétuel rotation afin d'assurer une homogénéisation de sa forme et du dépôt. Les débits gazeux sont contrôlés par une armoire de distribution des réactifs chimiques. Ceci permet de doser les quantités des différents éléments. Les halogénures et le gaz vecteur sont injectés par l'une des extrémités, tandis que l'autre est reliée à un système d'évacuation et de traitement de produits. Ce système de circuit fermé permet d'isoler le tube de l'atmosphère ambiante. Un chalumeau oxygène-hydrogène placé sous le tube balaye la préforme suivant un mouvement uniforme dans le même sens que le flux des réactifs avec une vitesse pouvant aller de 20 cm/min (pour le dépôt) à 2 cm/min (pour le rétreint). Lorsque le chalumeau parvient à l'extrémité aval du tube, il revient rapidement à l'amont du tube et recommence une nouvelle passe. Les couches de gaine et de cœur sont déposées successivement afin de réaliser le profil d'indice désiré.

Réaction chimique en phase vapeur

Le principe du dépôt de particules d'oxyde est basé sur la réaction chimique en phase vapeur entre les éléments des bulleurs et un gaz vecteur (O_2), schématiquement représenté sur la Figure 1.23 a). Pour cela le laboratoire dispose de trois bulleurs (SiCl_4 , GeCl_4 , POCl_3) à l'état liquide, placés sous des conditions de pression de vapeur saturante.

Synthèse du dioxyde de silicium : L'oxydation du tétrachlorure de silicium réagit avec l'excès d'oxygène pour former du dioxyde de silicium :



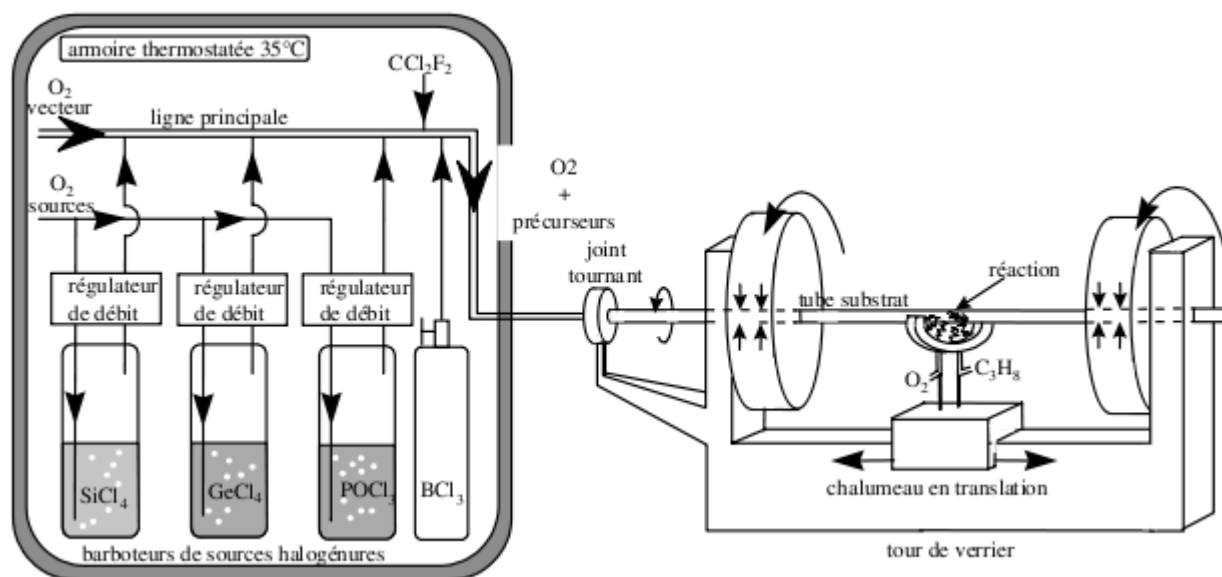
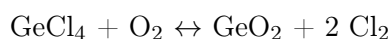


FIGURE 1.20 – Schéma du tour de verrier du procédé MCVD [52].

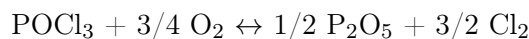
D'après la thèse de Carole Meunier qui a mis en place le banc MCVD au laboratoire [53], l'étude de la spectroscopie infrarouge en sortie des gaz a permis de suivre les réactions d'oxydation. Ces résultats montrent qu'en dessous de certaines températures, différentes étapes sont observables. En dessous de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ il n'y a aucune réaction (les concentrations de SiCl_4 sont les mêmes en entrée et en sortie). Lorsque la température se situe entre $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$, des oxychlorures (Si_2OCl_6 et $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$) apparaissent, atteignant un maximum de composition à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Au dessus de $1160\text{ }^{\circ}\text{C}$, la réaction d'oxydation est observée. Ainsi des particules de SiO_2 sont formées. Cependant, lorsque l'on ajoute du tétrachlorure de germanium, la réaction d'oxydation du SiCl_4 commence à $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$ [54] mais il y a la présence d'oxychlorures qui ne disparaissent qu'à $1330\text{ }^{\circ}\text{C}$. Une température de réaction efficace est alors définie. Elle correspond à la limite pour laquelle on néglige ou pas la réaction.

Dopage au germanium : Il est ajouté pour augmenter l'indice du cœur. De même que pour la réaction du SiCl_4 , la réaction du GeCl_4 est obtenue grâce à l'excès d'oxygène. Cette réaction est superposée à celle du SiCl_4 .



Toujours d'après les résultats de la spectroscopie infrarouge obtenus par Carole Meunier [53], il semblerait que lorsque la température est inférieure à $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$, il n'y a pas de réaction d'oxydation. Entre $1030\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $1530\text{ }^{\circ}\text{C}$, la concentration en GeCl_4 diminue au profit de la formation de GeO_2 et atteint un minimum pour $1530\text{ }^{\circ}\text{C}$. Au delà de cette température, la concentration en GeCl_4 augmente jusqu'à $1930\text{ }^{\circ}\text{C}$ (limite du domaine de température observée) due à la quantité importante de chlore dégagée par la réaction de SiCl_4 . Aucun oxychlorure de germanium n'est observé. De plus, la quantité de GeCl_4 n'est jamais négligeable ce qui implique que la réaction d'oxydation du GeCl_4 n'est pas totale. Le taux de conversion du GeCl_4 en GeO_2 est d'environ 30% seulement [55].

Dopage au phosphore : Le phosphore est incorporé en tant que fondant. Ainsi, il ouvre le réseau de silice et diminue la viscosité. Ceci permet la réalisation de la consolidation et du rétreint à plus basse température et permet plus d'homogénéisation des variations de concentration. L'incorporation du fondant dans la silice se fait sous forme d'oxydes :



Dépot

Le mélange gazeux étant constitué majoritairement du gaz vecteur (l'oxygène), il détermine les propriétés d'écoulement. Un écoulement est dit laminaire dans un tube cylindrique si le nombre de Reynolds est inférieur à 2000. Dans notre cas, le débit gazeux est compris entre 1 et 3 l/mn^{-1} , le nombre de Reynolds est alors de l'ordre de 100, et reste très inférieur à la valeur critique d'un écoulement laminaire. La vitesse des gaz est alors nulle sur les parois et présente une distribution parabolique à l'intérieur du tube.

La vitesse du gaz à l'intérieur du tube étant de l'ordre de 20 $\text{cm}.\text{min}^{-1}$ et la vitesse du chalumeau de 20 $\text{cm}.\text{min}^{-1}$, la flamme peut être considérée comme étant fixe par rapport aux gaz. Pour un point donné, le chalumeau crée un champ de température hétérogène dans le tube à l'aplomb de la flamme comme le montre la Figure 1.21 qui représente le champ de température dans un tube. Il faut que la température de la paroi soit inférieure à la température de déformation de la silice, tandis que la température sur l'axe du tube doit être suffisamment importante pour que la réaction d'oxydation ait lieu.

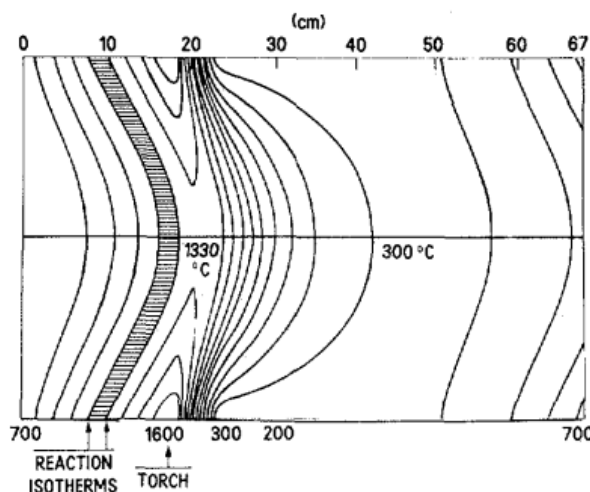


FIGURE 1.21 – Exemple d'un champ de température dans un tube [48].

Le gaz pénètre dans une zone chaude, sa température commence à augmenter et atteint la température de réaction légèrement en amont du chalumeau. Par un phénomène de coagulation brownienne, les molécules formées lors de la réaction créent des particules dont la taille croît jusqu'à atteindre quelques fractions de micromètre. Ces particules d'oxydes ; appelées suies, ont chacune d'elles à cet instant une position radiale r déterminée. Comme le gaz et les particules continuent de traverser la zone chaude, le gaz continue de s'échauffer car la température des parois du tube dans la zone chaude est très supérieure à la température de réaction ; les particules se

déplacent alors vers le centre du tube (vers les températures plus faibles). Plus loin en aval, lorsque la température des parois devient inférieure à celle du gaz, les particules changent de direction et diffusent vers la paroi. Mais si les particules n'atteignent pas la paroi avant que les gaz et les parois s'équilibrent thermiquement, leurs trajectoires s'inversent à nouveau selon une direction parallèle à l'axe du tube. Une représentation des trajectoires sur la Figure 1.22 est obtenue par simulation numérique à partir du champ de température montré précédemment (Figure 1.21).

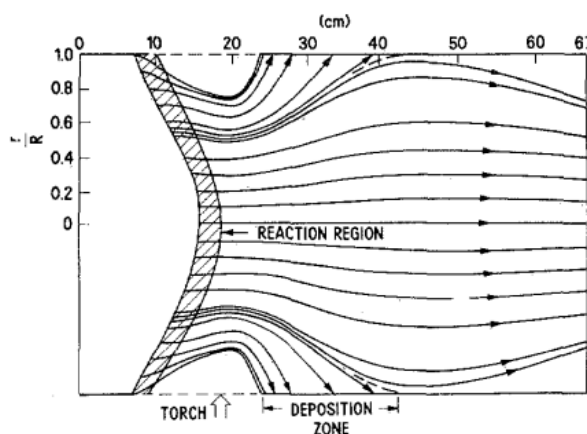


FIGURE 1.22 – Trajectoires des particules résultant du champ de température de la Figure 1.21 [48].

Les particules déposées constituent un matériau dit "floconneux" sans aucune résistance mécanique. Lorsque le chalumeau poursuit sa translation, ce dépôt subit une élévation de la température et sa viscosité diminue. Sous l'effet des tensions de surfaces des particules déposées, il se produit un écoulement visqueux qui tend à réduire le volume des pores et à densifier le matériau. Selon le réglage de la puissance du chalumeau, cette opération transforme le dépôt "floconneux" en un dépôt totalement consolidé exempt de bulles et parfaitement transparent ou en un dépôt poreux de densité et de solidité intermédiaire. Le dépôt correspondant couvre quelques centimètres en aval d'une position donnée du chalumeau mais ce processus se reproduisant continûment pour chaque position du chalumeau lors de sa translation, on obtient à la fin d'une passe un dépôt d'épaisseur homogène sur la longueur utile du tube.

Les fibres étudiées lors de ce projet sont dopées par des ions terres rares, le dépôt doit alors être poreux. Pour cela, la température de la paroi interne du tube est plus faible que lors d'un dépôt standard. Les débits des gaz du chalumeau sont diminués ce qui influe sur l'efficacité globale du dépôt car dans cette gamme de température (800 °C et 1080 °C) l'oxydation de SiCl_4 est incomplète [55]. Le diamètre moyen des particules déposées étant de plusieurs dixièmes de micromètre et ne dépassant pas 1 μm , elles diffusent beaucoup la lumière visible et forment une matière blanche opaque. Qualitativement, le dépôt est constitué de pores ouverts lorsque la diffusion est aisément perceptible à l'œil. Il faut toutefois que le dépôt soit partiellement consolidé pour avoir une résistance d'adhésion suffisante. Si tel n'est pas le cas, il a un aspect "floconneux" proche de celui des particules déposées en aval du chalumeau. L'homogénéité ne peut être appréciée que si le dépôt est suffisamment transparent pour l'observer sur toute son épaisseur. Les

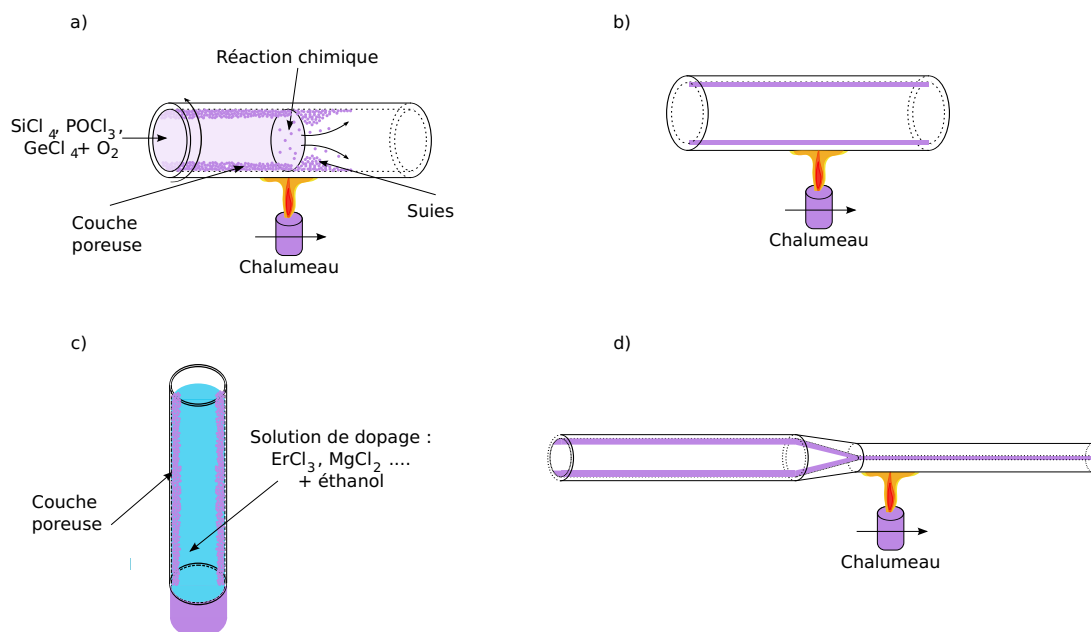


FIGURE 1.23 – Schéma des différentes étapes de fabrication d'une préforme par MCVD. Dépôt de couches de silice dopée par MCVD a), dopage par diffusion ionique c), séchage et consolidation b) et rétreint d).

conditions optimales de dépôt poreux ont été trouvées suite à une étude antérieure [56].

Au cours du manuscrit, nous parlons plus fréquemment de puissance de dépôt que de température, étant donné qu'il s'agit du paramètre modifié. Une puissance de 1,2 correspond à une température à la surface du tube d'environ $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, une puissance de 2,2 à $1380\text{ }^{\circ}\text{C}$, une puissance de 4 à $1310\text{ }^{\circ}\text{C}$, une puissance de 4,7 à un maximum d'environ $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour une vitesse de 20 cm.min^{-1} .

Dopage par diffusion ionique

Le principe de cette méthode est d'incorporer les ions de terres rares depuis une solution aqueuse ou alcoolique, représenté sur la Figure 1.23 c). La pénétration des terres rares dans le verre constitue le rayon de dopage de la fibre. Cette technique permet l'incorporation de forte concentration d'ions de terres rares (plusieurs milliers de *ppm*). En général, les fibres optiques amplificatrices commercialisées présentent des dopages de l'ordre de 100 ppm . Comme expliqué dans le paragraphe précédent, le dépôt de suies est laissé poreux afin d'avoir une surface d'échange la plus grande possible et de doper toute l'épaisseur du cœur.

Le tube est retiré du tour de verrier et placé verticalement, puis la solution est injectée par l'une des extrémités. Townsend *et al* [8] indique qu'un temps de diffusion de 1h ou 2h est suffisant. Une fois le tube vidé, il est replacé sur le tour de verrier puis séché à température basse sous un flux important d'oxygène afin d'évaporer le solvant.

Densification

Dans le cas d'une réalisation sans dopage par diffusion ionique, l'étape de consolidation est obtenue en même temps que le dépôt des suies. En effet, les suies sont directement densifiées lors du passage du chalumeau. L'élévation de la température provoque une consolidation des suies qui transforme le dépôt en un verre totalement transparent (Figure 1.23 b).

Lorsqu'un dopage est réalisé, la puissance du chalumeau est augmentée à chaque nouvelle passe pour consolider le dépôt poreux jusqu'à disparition des pores. La montée en température progressive jusqu'à $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ permet aux gaz emprisonnés dans les pores de diffuser vers la surface du dépôt et ainsi faire disparaître les pores.

Rétreint et fermeture

Cette dernière étape permet la fermeture du tube pour former un barreau plein : la préforme. Pour cela, la puissance du chalumeau est augmentée. La viscosité de la silice diminue et sous l'effet de tensions superficielles internes et externes du tube, elle subit un écoulement radial qui tend à épaissir les parois et à diminuer le diamètre du tube [57, 58]. Le flux d'oxygène est adapté afin de compenser l'augmentation de la pression. Le déplacement du chalumeau permet un rétreint homogène jusqu'à ce que, passe après passe, le tube se ferme. Le rétreint se termine par une passe arrière (de l'aval à l'amont) quand le diamètre interne du tube est de l'ordre de 2 mm . Le tube est fermé à l'aval puis mis en dépression afin d'évacuer les gaz, le chalumeau se déplace progressivement vers l'amont pour obtenir une fermeture homogène. La réalisation de cette dernière passe en arrière permet d'éviter une pollution du cœur par l'atmosphère ambiante. Le diamètre de la préforme sur notre installation est de 10 mm (Figure 1.23 d)).

1.4.2 Réalisation d'une fibre par étirage

L'étape d'étirage permet l'obtention de la fibre optique par une transformation à chaud de la préforme. Cette dernière est placée verticalement dans un four résistif (Figure 1.24), où une zone chaude (entre $1950\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) de 2 cm transforme la préforme en fibre qui est étirée continuellement vers le bas par le biais d'un cabestan. La vitesse de rotation de celui-ci contrôle le diamètre de la fibre par un asservissement tandis que la préforme descend à vitesse constante. La géométrie de la préforme est ainsi conservée dans la fibre à un rapport homothétique près. La fibre est ensuite enduite d'une résine polymérisée dans un four UV. Le diamètre de fibre peut être constamment ajusté de 80 à $250\text{ }\mu\text{m}$; une fibre standard a un diamètre de $125\text{ }\mu\text{m}$.

1.5 Les particules et les fibres optiques

L'objectif d'insérer des nanoparticules dans les fibres optiques est de pouvoir modifier et contrôler l'environnement de l'ion de terres rares, tout en conservant l'avantage d'une matrice silicatée (dans notre cas). Cependant, le dopage avec des ions de terres rares produit rarement des bandes d'émission plus larges que 100 nm et ce quel que soit le verre hôte (silice, silicate, non silicaté) [59] contrairement aux métaux de transition. Toutefois, ces derniers ont une efficacité très faible dans la silice. Le paragraphe suivant ne concerne pas les nanoparticules semi-conductrices ou de métaux nobles qui ont pour but d'absorber le rayonnement incident et ainsi d'exciter

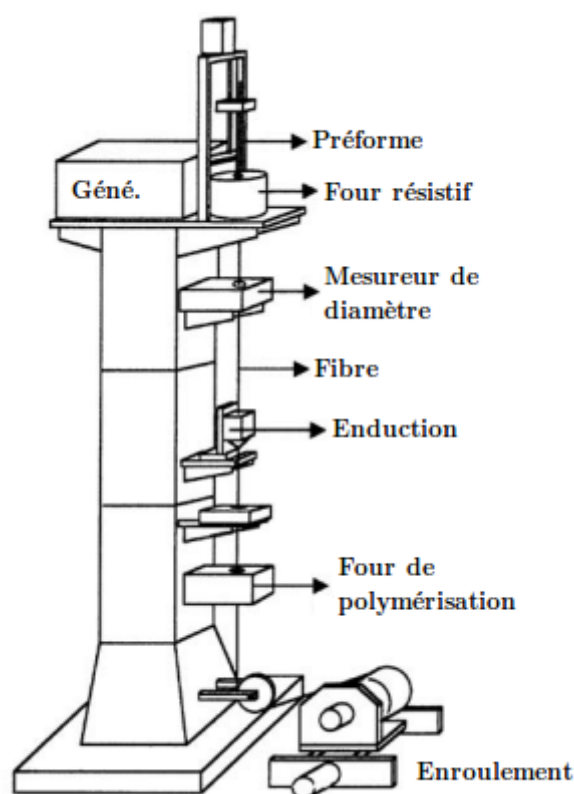


FIGURE 1.24 – Schéma d'une tour d'étrirage [52].

les ions de terres rares se trouvant à proximité (en dehors des nanoparticules) [60]. Nous nous concentrerons uniquement sur des particules d'oxyde.

1.5.1 Les nanoparticules dans les fibres optiques

Les vitrocéramiques (phase cristalline dans une matrice amorphe) ont été découvertes accidentellement par S. D. Stookey des laboratoires Corning en 1954 [61, 62]. Depuis ces années, les vitrocéramiques font l'objet de nombreuses recherches. Les nucléants plus efficaces que les colloïdes métalliques sont principalement étudiés : l'oxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de zirconium ZrO_2 en particulier. Les premières études menées sur les vitrocéramiques étaient essentiellement focalisées sur leurs excellentes propriétés mécaniques, thermomécaniques ou encore électriques. Stookey observa que la céramisation pouvait se produire sans que le verre ne devienne opaque. Ce n'est qu'à partir des années 1970 qu'elles ont commencé à faire l'objet d'études pour leurs propriétés optiques. En 1975, Auzel *et al.* ont observé une émission des ions Er^{3+} par transfert d'énergie nettement plus efficace dans une vitrocéramique d'oxyfluorures co-dopée $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ en comparaison à celle mesurée sur des monocristaux de LaF_3 [63]. Les ions de terres rares étaient principalement incorporés dans la phase cristalline à base de PbF_2 . Il faut noter que cette vitrocéramique était opaque du fait de sa haute cristallinité et de la taille importante de ses cristallites (environ $10\ \mu\text{m}$ de diamètre).

En 1993, Wang et Ohwaki publièrent les premiers résultats sur des vitrocéramiques d'oxyfluorures dopées terres rares transparentes [64]. En 2001, l'équipe de B. N. Samson *et al.* des laboratoires Corning ont réalisé une fibre vitrocéramique dopée Nd^{3+} dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2\text{-PbF}_2\text{-YF}_3$ [1]. En traitant thermiquement cette fibre monomode de $5\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre de cœur après son obtention par la technique du double creuset, ils ont réussi à générer des cristallites fluorées de 10 nm incorporant les ions Nd^{3+} dans le cœur de la fibre. La fraction volumique occupée par les cristaux était inférieure à 10 % et les pertes par diffusion inférieures à 1 dB/m . Un effet laser à $1,3\text{ }\mu\text{m}$, bien qu'avec un rendement légèrement inférieur à celui de la fibre vitreuse, a été obtenu démontrant la possibilité de réaliser des fibres actives en vitrocéramiques. D'autres fibres ont été ainsi obtenues avec d'autres méthodes de fabrication, telles que la technique rod-in-tube [65] ou sol-gel [66–69]. Cependant, ces techniques nécessitent des traitements thermiques post-fabrication. Cette étape peut affaiblir la fibre et introduit une complexité dans le processus de fabrication. L'utilisation du procédé MCVD pour la fabrication de fibres nanostructurées est très peu reportée. Une voie consiste à utiliser une solution de dopage contenant déjà les nanoparticules [70]. Le contrôle des nanoparticules au cours de la réalisation de fibres reste compliqué. Une seconde voie consiste à créer les nanoparticules *in-situ* grâce aux traitements thermiques appliqués lors de la réalisation de la préforme. Les premières observations ont été faites dans notre laboratoire puis étudiées par l'équipe de M.C. Paul [2–4] de l'institut de recherche verre et céramique de Kolkata (Inde) après une collaboration.

Parmi toutes ces techniques de fabrication, nous nous proposons de développer des fibres nanostructurées à base de silice avec des nanoparticules d'oxyde obtenues directement avec les cycles thermiques de la fabrication MCVD. Cela permet de s'affranchir de certaines étapes comme les post-traitements thermiques ou la préparation des nanoparticules.

1.5.2 Synthèse des nanoparticules

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.4, le procédé de fabrication MCVD nécessite plusieurs traitements thermiques lors des différentes étapes de fabrication. Ces différents cycles thermiques après le dopage en solution sont représentés sur la Figure 1.25. La température est mesurée à la surface du tube par un pyromètre ; la température à l'intérieur du tube (à la surface interne) peut être beaucoup plus faible, inférieure de plusieurs centaines de degrés comme le montre M Aslund [71]. Cependant, ne connaissant pas la température interne du tube dans nos conditions de fabrication, nous garderons la température mesurée sur la surface extérieure comme température de référence. Les températures à la surface évoluant avec le passage du chalumeau comme le montre la Figure 1.25, nous parlerons d'avantage de sa puissance que de la température.

Ces cycles thermiques sont utilisés pour déclencher une séparation de phase spontanée. Nous avons pris comme référence le diagramme de phase binaire de $\text{SiO}_2\text{-MO}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) (Figure 1.26) où une démixtion peut être observée pour des températures supérieures à $1700\text{ }^\circ\text{C}$ et pour des concentrations en alcalino-terreux inférieures à 40 %.

L'ajout de ces particules peut induire une diffusion de la lumière. Certaines conditions ont été établies. Dans le cas de fibres amplificatrices, les pertes acceptables sont de 1 dB/m . Pour satis-

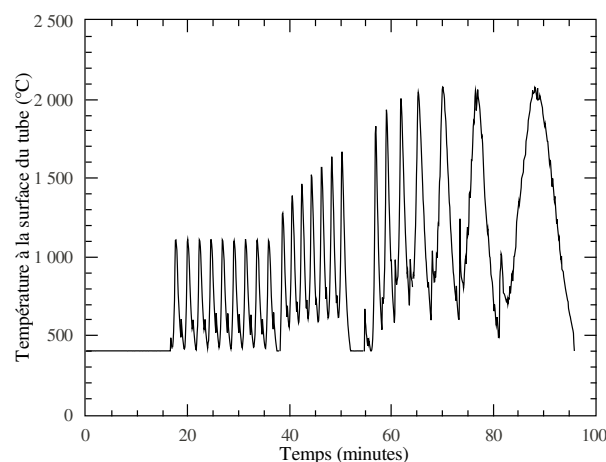


FIGURE 1.25 – Variations de températures mesurées en un point fixe à la surface du tube lors des étapes de fabrication après le dopage en solution par le procédé MCVD.

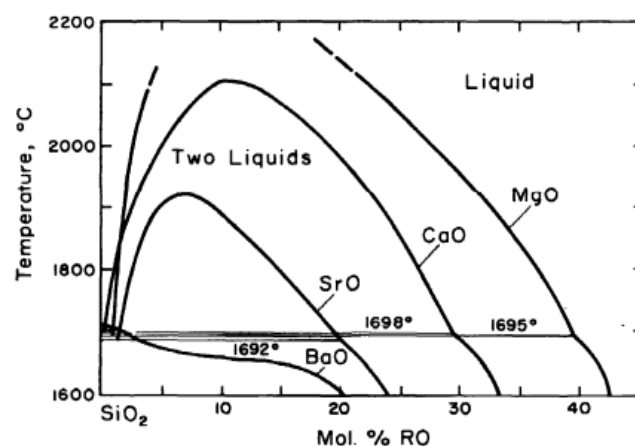


FIGURE 1.26 – Parties des diagrammes de phase des domaines d'immiscibilités pour les binaires MgO-SiO₂, CaO-SiO₂ et SrO-SiO₂ [72].

faire cette valeur, P. A. Tick [73, 74] a défini que la taille des nanoparticules ne doit pas excéder 15nm, la distribution de taille doit être étroite, il ne doit pas y avoir de formation d'agrégats, la distance entre particules doit être comparable à la taille des particules et la fraction volumique doit être inférieure à 50 %. B. N. Samson [1] présente des fibres avec des pertes inférieures à 1 dB/m qualifiées d'ultra-transparentes. Toutefois, des vitrocéramiques avec des particules de diamètres plus importants allant même jusqu'à 50 nm présentait une transparence [75].

1.6 Méthodes de caractérisations

Au cours de ce projet, les caractérisations des échantillons sont essentiellement basées sur les mesures classiques des fibres (profil d'indice de réfraction, atténuation...). Les nanoparticules sont caractérisées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB). La spectroscopie optique des ions Er³⁺ a été caractérisée par des spectres d'émission et d'absorption ainsi que des mesures de durée de vie de fluorescence. Malgré le développement récent de nombreuses techniques de caractérisation à l'échelle nanométrique, la préparation des échantillons reste un facteur limitant.

Dans le cas de la Microscopie Électronique à Transmission par exemple, l'échantillon doit avoir une épaisseur de 100 nm. Pour un échantillon massif, l'amincissement est bien maîtrisé. Dans le cas de nos échantillons, la zone à étudier est petite et localisée, rendant la réalisation de l'échantillon longue et délicate. Des problèmes identiques ont été rencontrés pour des mesures par sonde tomographique atomique à l'IM2NP de Marseille. L'échantillon doit se présenter sous forme de pointe. La préparation dans le cas d'une préforme n'a pu aboutir.

La faible quantité de nanoparticules (fraction surfacique inférieure à 5 %) dans les cœurs optiques ne permet pas de réaliser certaines mesures. Tels qu'une analyse en ATD/ATG (permettant d'obtenir les températures de cristallisation, fusion et de transition vitreuse), des mesures en diffraction de rayons X (nature cristalline ou amorphe des nanoparticules), des mesures d'indice local ou des mesures Raman n'ont pu déboucher sur des résultats fiables. Les mesures sur les préformes sont plus aisées, car la matrice en silice résiduelle peut être éliminée par des attaques chimiques (durée de 2 semaines pour une préforme).

1.6.1 Caractérisations optiques de la fibre

Mesure du profil d'indice de réfraction

Certains éléments permettent l'augmentation de l'indice optique du verre, notamment les oxydes de germanium et de phosphore. L'élévation de l'indice d'un verre de silice en fonction de la concentration des différents oxydes est représentée sur la Figure 1.27.

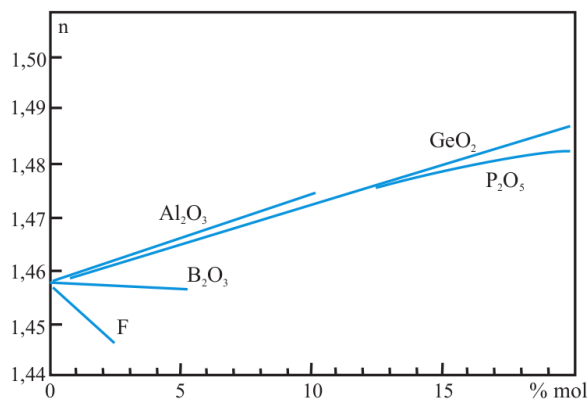


FIGURE 1.27 – Variation d'indice en fonction du pourcentage molaire de dopants dans la silice (GeO₂ [76], P₂O₅ [77], B₂O₃ [78], F [79] et Al₂O₃ [80]).

Les profils d'indices mesurés dans les préformes sont réalisés avec un analyseur de profil P101 de York Technology. L'appareil permet de déduire l'indice de réfraction du cœur d'une préforme en analysant la déflexion d'un faisceau. Pour cela, la préforme est placée dans une cuve remplie d'un liquide ayant le même d'indice que la gaine de silice. Le profil est réalisé sur deux plans orthogonaux et le long de la préforme afin de contrôler la symétrie et l'homogénéité de la préforme. Les profils d'indice de réfraction des fibres optiques sont obtenus avec l'analyseur de profil S14 de Photon Kinetics. Le principe de la mesure est basé sur celui du champ proche réfracté.

En présence des nanoparticules les mesures de différence d'indice et des diamètres ne sont plus strictement valide. Au cours du manuscrit, les profils d'indice ne seront pas présentés mais les valeurs des diamètres et des différences d'indice le seront.

Mesure d'atténuation et d'absorption

Pour calculer l'atténuation, la méthode dite de "cut back" est utilisée. La lumière est injectée dans la fibre puis détectée par un photodétecteur relié à un amplificateur, donnant l'information sur la puissance en sortie. Une puissance est mesurée pour une longueur de fibre L_1 puis pour une longueur L_2 plus courte. Connaissant alors la longueur de fibre coupée et les puissances de sortie, l'atténuation en dB/m peut être calculée :

$$\alpha(\lambda) = \frac{10}{L} \cdot \log_{10}\left(\frac{P_1}{P_2}\right) \quad (1.9)$$

Les mesures d'atténuation sont réalisées sur de grandes différences de longueur (de 15 à 20 m). Les fibres sont alors enroulées sur une bobine induisant pour certaines mesures de forte atténuation vers 1400 nm dues aux courbures. Pour une fibre optique classique, ce type de mesure ne pose pas de problème. Cependant l'ajout des nanoparticules rend parfois les mesures impossibles à cause de la diffusion ou l'utilisation de très courtes longueurs (quelques cm).

1.6.2 Imagerie - Traitements d'images

Microscope électronique à balayage

Les images MEB sont obtenues grâce à un microscope JEOL dont dispose le Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (Valbonne, CNRS UPR10). La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie et de la composition des surfaces. Elle est principalement fondée sur la détection des électrons secondaires ou rétrodiffusés émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée permettant la reconstruction des images.

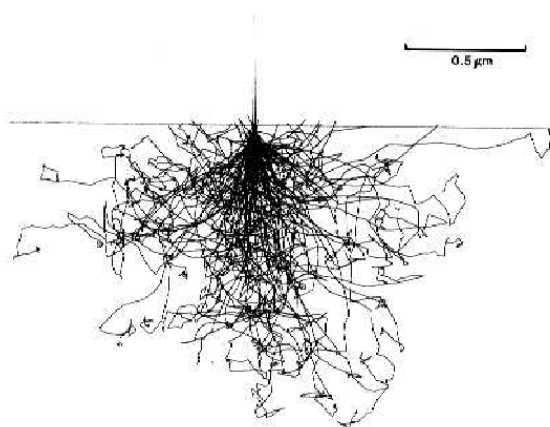


FIGURE 1.28 – Simulation de Monte-Carlo des trajectoires des électrons dans une matrice de Fe.

Nos échantillons étant polis (préformes) ou clivés (fibres), aucune image topographique n'est alors réalisée. C'est pourquoi nous ne retiendrons que les électrons rétrodiffusés. Ils correspondent aux électrons qui ressortent de l'échantillon après avoir subi des interactions avec l'échantillon et donc avec plus ou moins de perte d'énergie. L'inconvénient de ces électrons par rapport aux secondaires est leur profondeur d'échappement qui est plus importante et de l'ordre de 500 nm. Le taux de rétrodiffusion est directement croissant avec le numéro atomique de l'échantillon (équation 1.10). Un élément lourd donne donc un signal intense (clair), un élément léger un signal faible (sombre). La profondeur d'échappement importante (croissante avec l'énergie primaire, décroissante avec Z) entraîne un élargissement important de la zone d'émission par rapport au point d'impact. La tension d'accélération a été choisie afin d'avoir un compromis entre la profondeur et la quantité minimum d'électrons rétrodiffusés reçus afin de limiter la profondeur d'échappement. Elle est fixée à 10 keV.

$$\eta = 2^{-9/\sqrt{Z}} \quad (1.10)$$

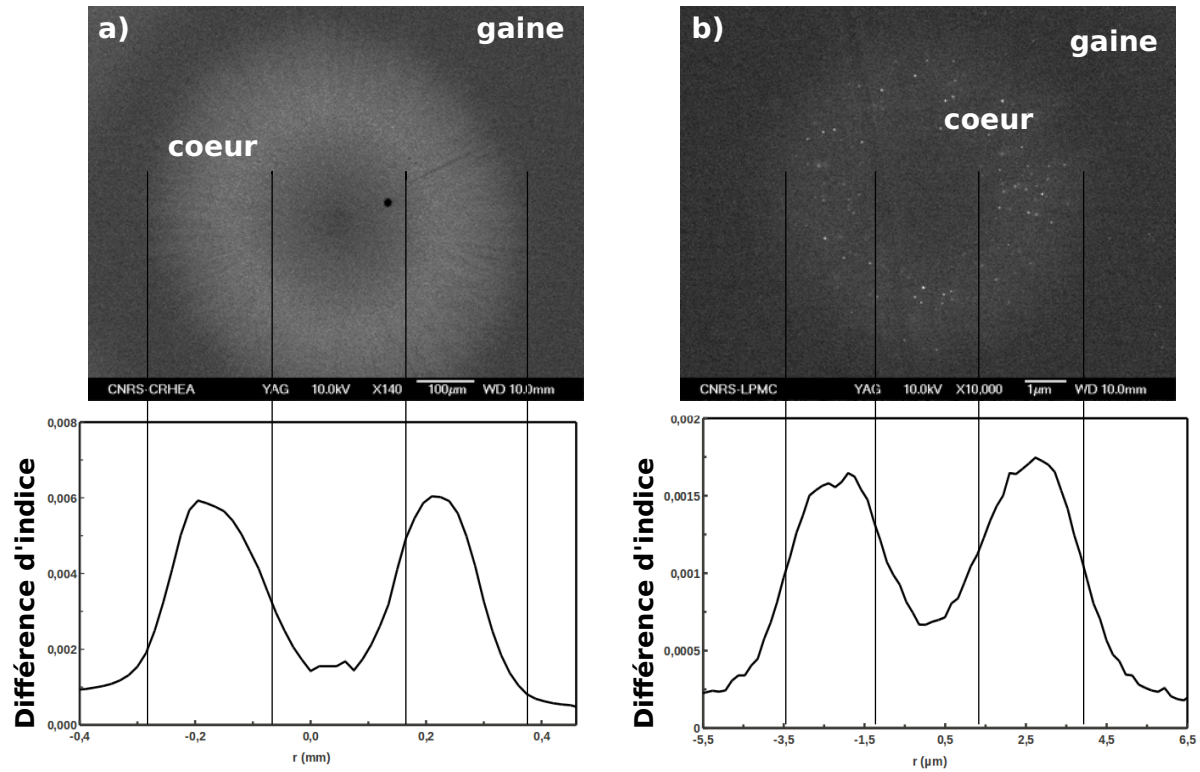


FIGURE 1.29 – Images MEB d'une préforme (D30) avec son profil d'indice a) et d'une fibre (G23) et son profil d'indice.

Les images de cœurs optiques observées se présentent pour tous nos échantillons de la manière suivante (Figure 1.29). Sur l'image de la préforme, un fond sombre est observé en bordure d'image ; il est attribué à la gaine puisque celle-ci n'est constituée que de silice et de phosphore. En effet, l'oxygène ($\eta = 11\%$), le silicium ($\eta = 19\%$) et le phosphore ($\eta = 20\%$), les trois éléments présents dans la gaine possèdent des efficacités de rétrodiffusions faibles. L'anneau clair correspond à notre définition du cœur optique. L'augmentation de la valeur des pixels est due à la présence d'éléments ayant une plus grande efficacité de rétrodiffusion, notamment avec l'ajout

de germanium ($\eta = 33 \%$). Ces mêmes observations sont appliquées pour les fibres optiques, dans le cas de l'image b) de la Figure 1.29. L'observation des particules est possible grâce à la différence de contraste entre celles-ci et la matrice laisse penser que l'erbium se trouve en effet dans les nanoparticules puisque l'efficacité de rétrodiffusion de l'erbium est plus importante avec $\eta = 47 \%$ contrairement au magnésium où elle n'est que de $16,5 \%$. Malgré ces grandes efficacités, les concentrations faibles peuvent induire un taux d'efficacité au final plus faible. Nous parlons de fibres nanostructurées lorsque des particules seront visibles au MEB. Cependant, l'absence de particules sur les images ne signifie pas qu'elles n'existent pas. En effet, une composition proche de celle de la matrice ou d'une dimension petite (diamètre inférieur à 10 nm) ne permet pas de distinguer au MEB ces particules. Le contraste entre le cœur et la gaine moins important est dû à une présence de germanium plus faible dans le cas de cet échantillon (G23). On distingue que l'intérieur des anneaux est plus foncé et avec des valeurs de pixel équivalentes à la gaine. Cette zone est attribuée à l'évaporation du germanium lors des dernières passes de fabrication ; cette observation est en accord avec les mesures d'indice qui présentent également un trou d'indice. La valeur du contraste est définie de la manière suivante [81] :

$$C = \frac{S_2 - S_1}{S_2} \quad (1.11)$$

Où S_1 et S_2 sont les valeurs moyennes des pixels de la gaine et du cœur.

Différents artefacts ont pu être observés sur les différentes images MEB tels que :

- la limitation du détecteur d'électrons rétrodiffusés (image a) de la Figure 1.30) afin de ne pas fausser le contraste de l'image des grossissements inférieurs à 140 sont utilisés.
- Les poussières plus ou moins grosses (image b) de la Figure 1.30).
- Les défauts de polissage (image c) de la Figure 1.30) poseront quelques difficultés lors du traitement d'image.

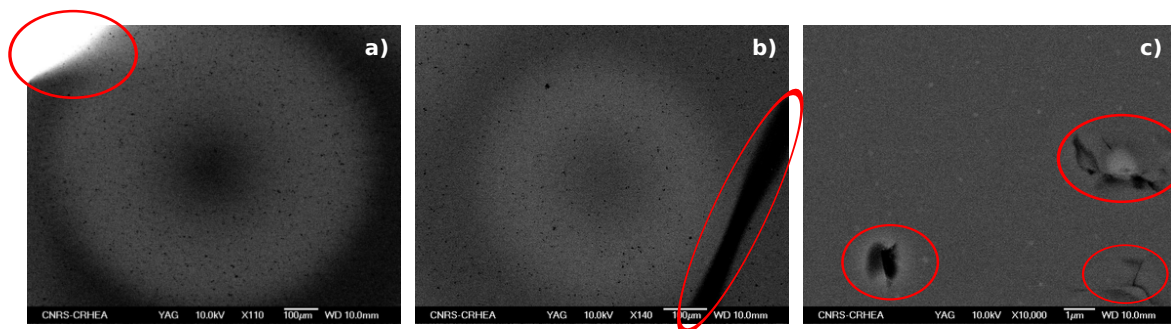


FIGURE 1.30 – Images MEB de quelques artefacts possibles. Limitation du détecteur d'électrons rétrodiffusés a), de poussières b) et de mauvais polissage c).

Toutes les particules observées ressortent en clair (image a) sur la Figure 1.31). Ceci est attribué à une différence de composition par rapport à la matrice. Cependant, quelques-unes ressortent en noir. Cela n'est pas dû à une différence de composition mais à la présence de trous comme on peut le remarquer sur l'image b) de la Figure 1.31 qui est la même que l'image a) mais en électrons secondaires qui donnent uniquement des informations sur la topographie de la surface. L'image c) de la Figure 1.31 montre plus clairement l'observation de trous.

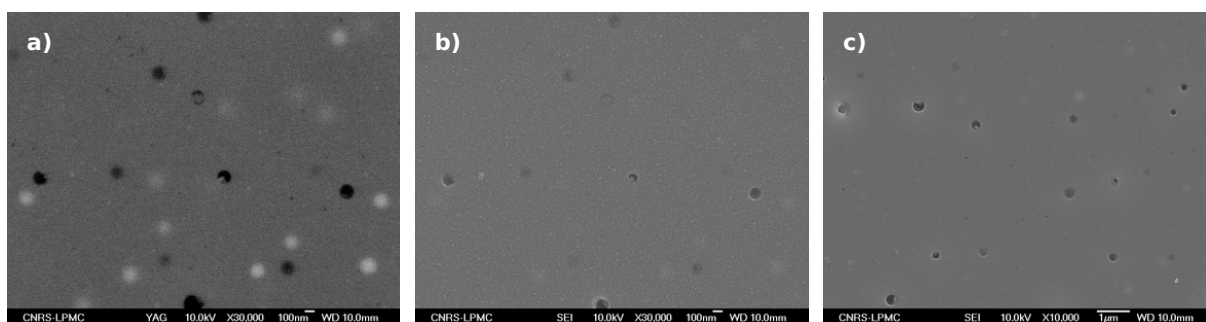


FIGURE 1.31 – Images MEB de quelques particules en électrons rétrodiffusés a) et en secondaires b) et c) .

Les particules les plus proches de la surface ont des contours plus nets et intenses tandis qu'une particule plus profonde a des contours plus diffus dû à de plus grandes interactions et d'une intensité plus faible.

Spectrométrie en énergie (EDX Energy Dispersive X-ray)

L'ajout d'un détecteur de rayons X permet d'obtenir des microanalyses électroniques et d'avoir une information qualitative des éléments contenus dans les fibres. L'échantillon est bombardé par le faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 5 à 40 keV . L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission se produit dans une "poire" dont la dimension est de l'ordre du micromètre. Ceci a pour conséquence une résolution spatiale de l'analyse de l'ordre du micron ainsi qu'une profondeur analysée également de cet ordre, ce qui peut poser des problèmes pour l'analyse de petites particules. En pratique, nos mesures sont réalisées avec une tension de 5 keV , sur une surface de $50 \times 40 \mu m$ sur la préforme avec un temps d'acquisition de 120 s. Des mesures ponctuelles sur des nanoparticules sont réalisées sur les particules avec un diamètre supérieur à 100 nm. Ces mesures ne sont réalisées que sur les préformes.

Traitement d'images

Afin d'obtenir une distribution de taille, plusieurs images sont prises à différents endroits de la préforme (le long de l'axe transversal) et sur plusieurs fibres. Les images sont ensuite traitées avec le logiciel ImageJ[®] écrit en Java, qui est plus généralement utilisé en biologie pour des images avec une forte dynamique. Le problème majeur rencontré est alors la faible dynamique des images MEB.

En moyenne, une distribution de taille est réalisée sur une trentaine d'images pour une préforme avec deux grandissements et sur une quinzaine d'images pour la fibre avec deux grandissements également. De manière à traiter plus rapidement ces images et surtout de manière similaire, une macro est réalisée.

Dans le but de détecter les particules, il faut préalablement atténuer la matrice afin de les faire ressortir automatiquement lors du seuillage. En effet, si un seuillage automatique est réalisé directement sur l'image originale, le résultat est très bruité comme le montrent les images a) et a1) des Figures 1.32 et 1.33 et aucun comptage de particule n'est possible. Un filtre par une convolution gaussienne est utilisé. Il permet de lisser le fond (matrice) et de s'affranchir des particules qui sont le plus en profondeur permettant lors d'une soustraction avec l'image d'origine d'augmenter la dynamique. Le sigma est le rayon à 61 % ($\sim \exp(-0,5)$) de la gaussienne et permet d'ajuster la valeur du pixel qui prend le plus de poids. Différentes valeurs de ce rayon sont utilisées comme le montrent les Figures 1.32 sur les préformes et 1.33 sur les fibres.

Dans le cas d'un sigma de 10 pixels (image b) des Figures 1.32 et 1.33), les particules sont bien trop présentes ce qui induit des pertes sur la dynamique et donc sur la résolution (image b1) de la Figure 1.32) pour la préforme. Dans le cas de la fibre (image b1) de la Figure 1.33) l'image filtrée et originale sont les mêmes induisant lors de la soustraction des images, la perte totale de l'information. Lorsque le sigma est augmenté à 40, les images c) des Figures 1.32 et 1.33, montrent un fond bien plus lissé, permettant ainsi lors de la soustraction d'obtenir une bonne dynamique pour la détection des nanoparticules (images c1) des Figures 1.32 et 1.33). L'augmentation du sigma à 90 permet dans le cas d'une image de la préforme (Image d) de la Figure 1.32) d'obtenir un fond très lissé mais la détection des particules est similaire à celle avec un sigma de 40. Dans le cas de la fibre (Image d) de la Figure 1.33), le filtre permet de bien lisser la couronne. Après soustraction des images, la détection des particules est moins bonne que dans le cas c). Le sigma permettant une meilleure détection des particules est de 40. La détection des particules est alors automatique grâce à l'outil "analyse de particule". Les résultats de tels traitements sont représentés sur la Figure 1.34. Ces exemples sont réalisés sur un faible grandissement. Pour que les résultats soient plus cohérents statistiquement les images sont aussi traitées pour des grandissements plus importants.

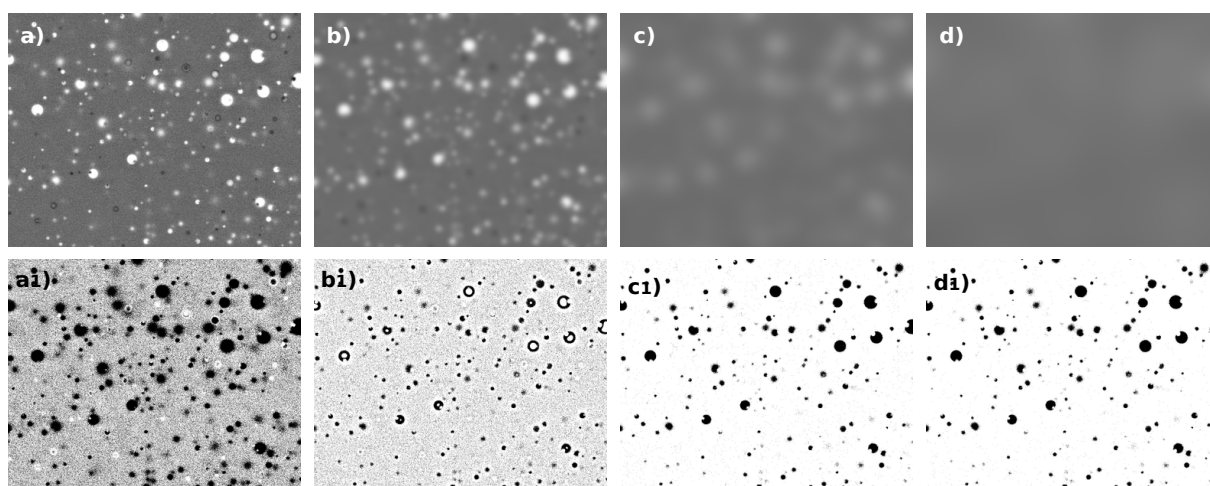


FIGURE 1.32 – a) Image originale obtenue dans une préforme par MEB, a1) image après le seuillage automatique. b) Image traitée avec un sigma de 10, b1) image seuillée après soustraction de b) par a). c) Image traitée avec un sigma de 40, c1) image seuillée après soustraction de c) par a). d) Image traitée avec un sigma de 90, d1) image seuillée après soustraction de d) par a).

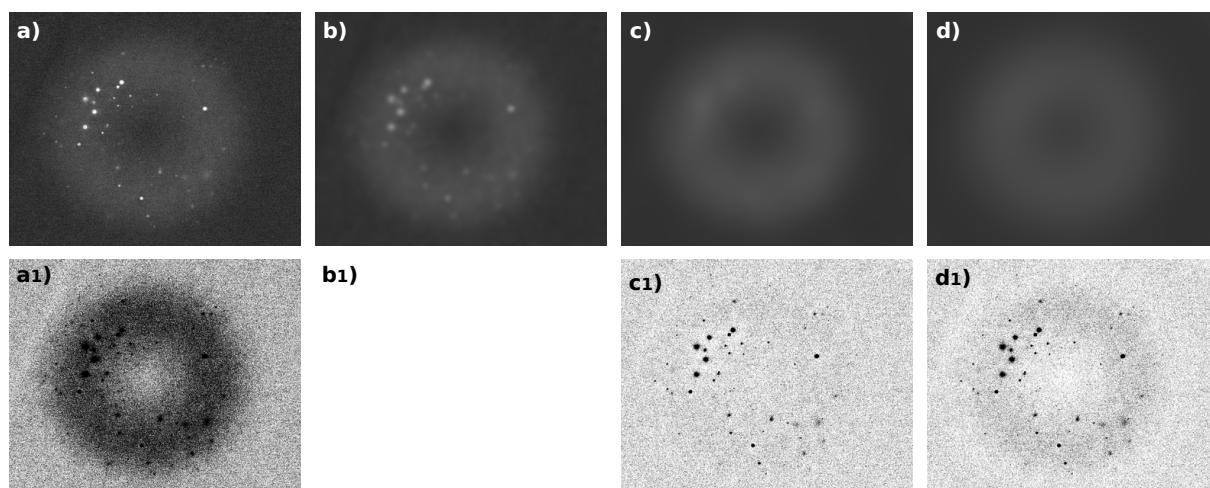


FIGURE 1.33 – a) Image originale obtenue dans une fibre par MEB, a1) image après le seuillage automatique. b) Image traitée avec un sigma de 10, b1) image seuillée après soustraction de b) par a). c) Image traitée avec un sigma de 40, c1) image seuillée après soustraction de c) par a). d) Image traitée avec un sigma de 90, d1) image seuillée après soustraction de d) par a).

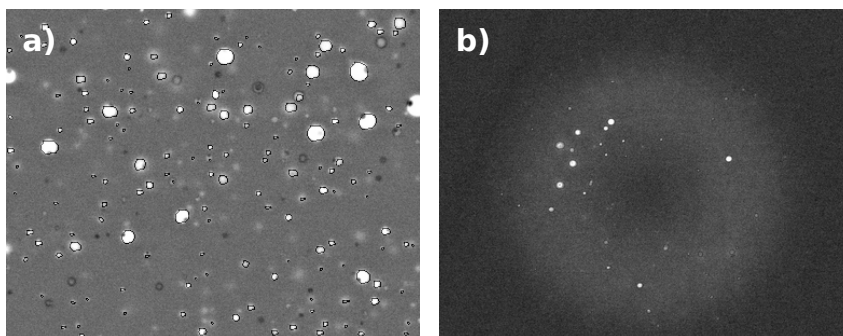


FIGURE 1.34 – Images MEB avec la détection automatique des particules après l'ajustement de l'image sur la préforme a) et sur la fibre b).

Une fois les différentes images traitées, le périmètre de chaque particule est calculé permettant ainsi d'obtenir les histogrammes des diamètres des nanoparticules, la densité surfacique et d'estimer la proportion de particules dans la matrice après les mesures des diamètres des cœurs optiques. Les histogrammes sont ensuite ajustés suivant une gaussienne afin de déterminer un diamètre moyen. L'évaluation de l'erreur sur ces mesures est compliquée. Il ne s'agit que d'imagerie par composition, la taille réelle peut alors être différente et le seuillage élargira ou non les nanoparticules. De plus en fonction du grandissement, l'erreur sera différente. Nous pouvons l'estimer à $\pm 5 \text{ nm}$, mais ayant des nanoparticules poly-disperses l'écart-type de l'ajustement gaussien est pris comme étant l'erreur sur la mesure de la taille des nanoparticules. L'erreur sur la densité surfacique est également difficile à estimer, en fonction du seuillage le nombre de particules détectées n'est pas le même. Nous l'estimons à 1.10^{10} particules/m².

1.6.3 Caractérisations spectroscopiques

Émission et mesure de temps de vie

Les mesures d'émission et de durée de vie de fluorescence permettent d'étudier l'effet de la modification de l'environnement de l'erbium sur les désexcitations radiatives à partir du niveau $^4I_{13/2}$ ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) de l'erbium. Lorsque les ions Er^{3+} sont excités par un rayonnement de pompe à 980 nm, un spectre d'émission et une décroissance de fluorescence sont observés (après arrêt de la pompe dans le cas de la décroissance) autour de 1530 nm.

La configuration expérimentale des mesures de déclin est similaire à celui de l'émission (schéma de la Figure 1.35). La population des ions Er^{3+} est excitée grâce à une diode laser de pompe émettant à 980 nm. La diode laser permet de coupler jusqu'à 250 mW après l'isolateur dans un coupleur WDM (980/1550 nm) permettant d'envoyer 25 % de la puissance de pompe vers la fibre dopée correspondant à 60 mW dans la fibre à caractériser. Pour éviter la ré-absorption, le signal de fluorescence est récolté en contra-propagatif au rayonnement de pompe et une courte longueur de fibre est utilisée. Le signal est envoyé soit sur un analyseur de spectre dans le cas d'une mesure d'émission soit sur une photodiode reliée à un oscilloscope pour une mesure de déclin. Dans le cas de la mesure du déclin, le signal est modulé en créneaux grâce à un générateur de fonction permettant ainsi le contrôle de la fréquence des cycles d'excitation et de déclin.

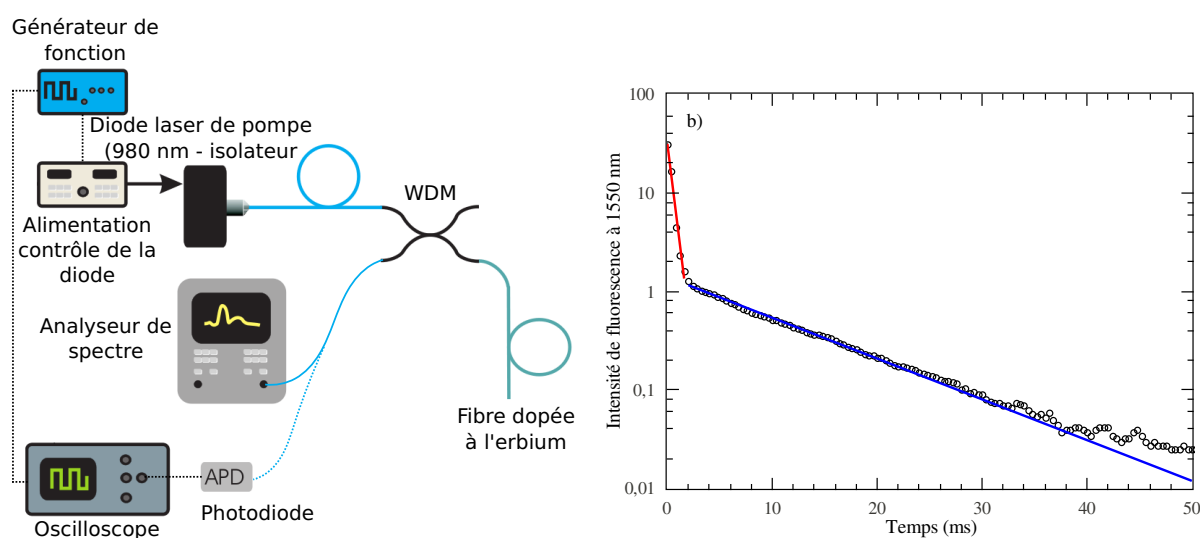


FIGURE 1.35 – Schéma du montage expérimental pour les mesures d'émission et de temps de vie a) et déclin de fluorescence ajusté par deux exponentielles b). La première (en rouge) correspondant à celle de la photodiode ($t = 0,305 \text{ ms}$) et la deuxième (en bleu) à la fluorescence de l'erbium avec une durée de 11,6 ms, les points noirs correspondent aux données expérimentales.

Le spectre d'émission est caractérisé par la position du maximum pic et de sa FWHM (Full width at half maximum) et par la position d'éventuelles bandes permettant l'estimation de l'environnement local de l'erbium. Chaque ion se désexcitant indépendamment de ses voisins et avec la même probabilité (nous estimons qu'il n'y a pas de transfert d'énergie), la courbe de déclin observée est une exponentielle (ajustement bleu) comme le montre la Figure 1.35. La mesure de

temps de vie est obtenue par l'ajustement de la courbe de déclin par l'expression suivante [82].

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.12)$$

Cependant une première décroissance est observée. Cette dernière correspond à la réponse de la photodiode, elle est estimée à 0,305 *ms* avec l'ajustement par une exponentielle (en rouge sur la Figure 1.35). Cette réponse est clairement observable pour les émissions de faible intensité.

Résonance Paramagnétique Electronique

La spectroscopie par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) permet la détection d'ions paramagnétiques et ainsi d'étudier les sites dans lesquels se trouvent ces ions par l'observation de raies RPE caractéristiques. L'échantillon, sous l'effet d'un champ magnétique, produit une levée de dégénérescence (effet Zeeman). Puis sous l'action d'un second champ magnétique perpendiculaire au premier, une transition entre les états se produit. Une raie d'absorption est alors observée. Les spectres RPE sont enregistrés au Laboratoire des Solides Irradiés (Palaiseau) sur un spectromètre RPE Bruker (ELEXSYS E500), fonctionnant à une fréquence constante ($\nu \sim 9,4 \text{ GHz}$). La puissance absorbée par l'échantillon est mesurée en faisant varier le deuxième champ entre 0 et 1600 *G*. Dans le cas d'études d'ions lanthanides trivalents, il est nécessaire de travailler à basse température pour éviter toute relaxation à température ambiante due à la proximité des niveaux excités par rapport au niveau fondamental.

Dans le cas par exemple de monocristaux de $\text{PbF}_2 : x\text{Er}$ avec $x=[0,02, 0,2, 2]$, G. Dantelle [83] obtient des sites de symétrie cubique pour les ions Er^{3+} . Ses spectres sont représentés sur la Figure 1.36. Ils sont caractérisés par une raie centrale qui est due aux isotopes de spin nucléaires nuls de Er^{3+} et pour les deux concentrations les plus faibles par huit satellites (dont un dans la raie centrale) correspondant aux raies hyperfines. Avec l'augmentation de la concentration, les raies s'élargissent témoignant de la présence d'interactions dipolaires magnétiques entre les ions Er^{3+} . Dans son étude des verres et vitrocéramiques dopées Er^{3+} , une très large bande de largeur inhomogène est observée et met en évidence une distribution d'environnements variés des ions Er^{3+} . Dans le verre, les bandes représentées par les flèches sont dues à l'ion paramagnétique Fe^{3+} . Dans le cas des vitrocéramiques, les spectres sont plus proches de ceux obtenus sur les monocristaux que sur les verres.

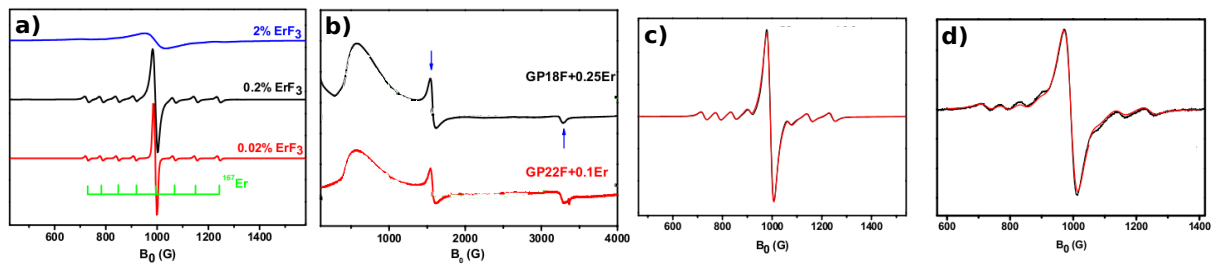


FIGURE 1.36 – Spectres RPE a) dans le cas de monocristaux de $\text{PbF}_2 : x\text{Er}$ avec $x=[0,02, 0,2, 2]$, b) dans le cas de verres et c) et d) dans des vitrocéramiques [83].

Conclusion

Au cours de ce chapitre d'introduction générale, nous avons montré que la silice constitue le verre de référence pour la réalisation de fibres optiques. Toutefois, ce verre induisant des limitations aux propriétés spectroscopiques des ions luminescents, des études sont menées dans le but d'encapsuler ces ions dans des nanoparticules, elles mêmes insérées dans le verre de silice. De telles fibres permettront de réaliser des fibres amplificatrices à base de silice couvrant, par exemple, de nouveaux domaines de longueurs d'onde ou ayant une efficacité d'émission améliorée. Cependant, afin de présenter un potentiel applicatif, ces fibres doivent satisfaire à des conditions de transparence. Afin de limiter les pertes optiques ($< 1 \text{ dB/m}$) liées à la diffusion induits par la présence des particules, il a été proposé de limiter la taille des particules à $\sim 10 \text{ nm}$ tout en ayant une densité élevée.

Le développement de telles fibres optiques est très récent (environ 10 ans) et repose soit sur l'intégration de nanoparticules synthétisées en amont, soit sur l'application d'un traitement thermique de la fibre optique. Au cours de ce travail de thèse, nous avons exploré une voie de synthèse originale de ces fibres optiques. Elle repose sur le choix de synthétiser les nanoparticules directement au cours du procédé MCVD qui est le procédé industriel pour la fabrication des préformes. Pour cela, nous avons introduit un alcalino-terreux afin de déclencher une séparation de phase. Cette volonté de simplification par rapport aux procédés proposés nécessite une étude détaillée de l'influence des différents paramètres intervenant lors du procédé MCVD. La démarche suivie au cours de ce travail de thèse a donc été une analyse du rôle de la composition du cœur et des traitements thermiques imposés par le procédé MCVD. Ainsi, une cinquantaine de fibres optiques ont été fabriquées en faisant varier pour chacune un paramètre. Les différences observées sur les caractéristiques des particules seront discutées à travers la modification de ce paramètre. Par ailleurs, compte tenu du problème de transparence discuté précédemment, les études ont été menées dans le but d'obtenir préférentiellement des petites particules. Toutefois, nous verrons que cela est incompatible avec l'obtention d'une modification des propriétés spectroscopiques des ions Er^{3+} .

Chapitre 2

Variation de la composition

2.1	Influence de l'agent nucléant	60
2.1.1	Influence de la nature de l'agent nucléant	61
a)	Effet de la position du domaine d'immiscibilité : série 1	61
b)	Effet de l'élément (alcalino-terreux) lors d'immiscibilité au dessus du liquidus : série 2	63
2.1.2	Influence de la concentration en calcium dans la solution de dopage	69
a)	Influence de la concentration en calcium pour une faible puissance de dépôt (1,4) : série 1	69
b)	Influence de la concentration du calcium pour une forte puissance de dépôt (1,7) : série 2	72
2.1.3	Influence de la concentration en magnésium dans la solution de dopage	77
a)	Influence de la concentration du magnésium pour une étape de densification faible (4 passes) : série 1	78
b)	Influence de la concentration du magnésium pour une étape de densification importante (7 passes) : série 2	80
2.2	Influence de la concentration en phosphore	89
2.2.1	Influence du phosphore avec la présence de germanium dans le cœur optique : série 1	90
2.2.2	Influence du phosphore sans la présence de germanium dans le cœur optique : série 2	92
2.3	Influence de la concentration en germanium	97
2.4	Influence de la concentration en aluminium	100
2.4.1	Influence de la concentration en aluminium dans le cas d'un dopage au calcium : série 1	100
2.4.2	Influence de la concentration en aluminium dans le cas d'un dopage au magnésium : série 2	102

Dans ce chapitre, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à comprendre l'influence de la composition du verre sur la formation des particules. Nous commencerons par une étude avec une composition initiale classique (germano-phospho-silicate) afin de déterminer la **nature et la concentration de l'ion** le plus adapté à une nanostructuration par nucléation - croissance. Puis, nous verrons l'influence des **concentrations en phosphore et en germanium**. Enfin, nous nous intéresserons au rôle de **l'aluminium** dans la formation des nanoparticules grâce à son rôle de compensateur de charge.

2.1 Influence de l'agent nucléant

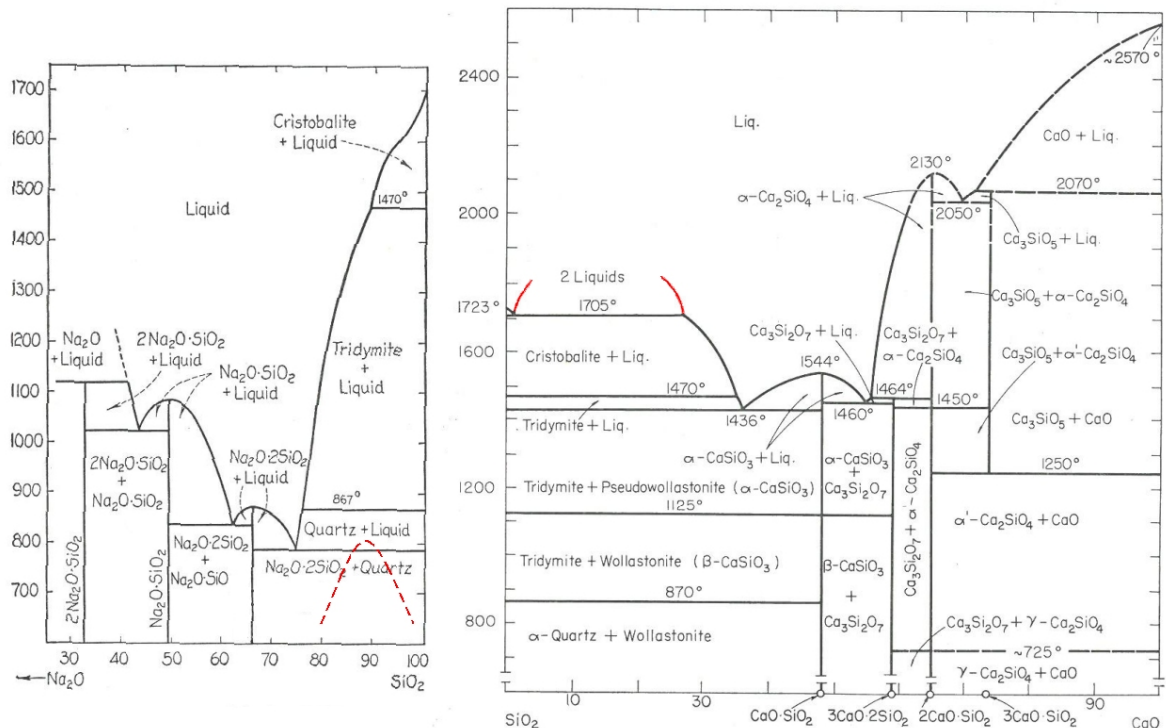


FIGURE 2.1 – Diagrammes de phases binaires dans un silicate de sodium [84] présentant un domaine d'immiscibilité sous le liquidus et dans un silicate de calcium [85] où le domaine est au dessus du liquidus. Les domaines d'immiscibilités sont représentés en rouge.

Parmi les différents éléments permettant de déclencher une séparation de phase dans la silice, nous nous sommes focalisés sur les alcalins et les alcalino-terreux. Deux familles d'ions présentent des domaines d'immiscibilité aux caractéristiques très différentes : ils se situent sous (alcalin) ou au-dessus (alcalino-terreux) le liquidus. La Figure 2.1 illustre ces différences en présentant deux diagrammes de phase de composition binaire ; celui d'un silicate de sodium où le domaine d'immiscibilité est sous le liquidus (trait rouge en pointillé) et celui pour silicate de calcium où le domaine est au-dessus du liquidus (trait rouge). Dans ce dernier cas, des températures plus importantes sont nécessaires pour atteindre le dôme d'immiscibilité liquide - liquide. L'influence de ces différences sur la formation des particules sera étudiée dans une première partie. Dans une seconde partie, l'évolution de la séparation de phase est analysée en fonction de la concentration en calcium et en magnésium.

2.1.1 Influence de la nature de l'agent nucléant

Deux séries d'échantillons sont étudiées dont les principales caractéristiques de fabrication sont présentées dans la Table 2.1. L'ensemble des paramètres est repris dans le tableau récapitulatif reporté en annexe. Les séries sont constituées de telle sorte que le minimum de paramètres de fabrication varient (en général un, voire deux). La première série a pour objectif de déterminer quel agent nucléant permet la création de nanoparticules (influence de la position du domaine d'immiscibilité). Dans la seconde série, trois alcalino-terreux sont comparés afin de comprendre l'influence de la nature de ces derniers sur la nanostructuration.

	Nom de l'échantillon	[Agent nucléant] dans la solution (mol/l)	Puissance dépôt	Densification (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)	Rétreint (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)
Série 1	D30	Ca=1	1,7	7*1,5/2,9	6*3,5/4,5
	D29	Na=1	1,7	7*1,5/2,9	6*3,5/4
	D27	Ca=1 Na=1	1,7	7*1,5/2,9	6*3,5/4
Série 2	G21	Sr=0,1	1,5	4*1,6/2,2	7*3,5/4,5
	G18	Ca=0,1	1,5	5*1,5/2,3	7*3,5/4,7
	G20	Mg=0,1	1,5	4*1,6/2,2	7*3,5/4,7
	E24	-	1,4	7*1,5/3	6*3,5/4

TABLE 2.1 – Paramètres de fabrication des échantillons pour l'étude du rôle de la nature de l'agent nucléant.

a) Effet de la position du domaine d'immiscibilité : série 1

Dans la série 1, trois échantillons sont comparés. Le premier, D30, dopé avec du calcium, a un domaine d'immiscibilité situé au dessus du liquidus permettant une démixtion dite stable dans le cas d'un composé binaire pris comme référence (correspondant au diagramme de phase de droite de la Figure 2.1). Le deuxième, D29, dopé avec du sodium présente une démixtion sous le liquidus correspondant à une séparation de phase métastable pour des températures inférieures à 850°C dans le cas d'un binaire (diagramme de phase de gauche de la Figure 2.1). Le troisième, D27, contient ces deux agents nucléants.

Les images MEB des 3 compositions sont présentées sur la Figure 2.3. Les diamètres des cœurs optiques des préformes obtenus par les images MEB sont cohérents avec ceux des profils d'indice. L'échantillon D29 dopé au sodium présente un cœur de $535\text{ }\mu\text{m}$ et une différence d'indice de $4,3 \cdot 10^{-3}$. L'échantillon D27 possède un diamètre de cœur de $880\text{ }\mu\text{m}$ et la différence d'indice la plus élevée de $7,7 \cdot 10^{-3}$, l'échantillon D30 a un diamètre de $588\text{ }\mu\text{m}$ avec une différence d'indice de $5,8 \cdot 10^{-3}$, son profil d'indice est présenté sur la Figure 2.2.

De l'analyse des images MEB, il ressort que seuls les échantillons contenant du calcium présentent des nanoparticules (D27 et D30). Dans le cas d'un dopage avec un alcalin (D29) aucune particule n'est détectée. Ceci peut être expliqué par les cycles thermiques appliqués lors de la fabrication de la préforme qui sont supérieurs à 900°C ou par une évaporation du sodium.

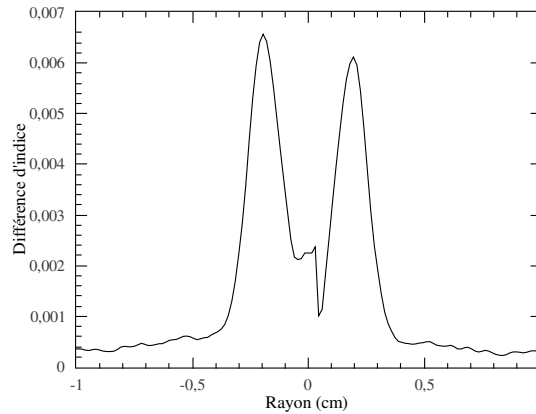


FIGURE 2.2 – Profil d'indice sur la préforme de l'échantillon D30.

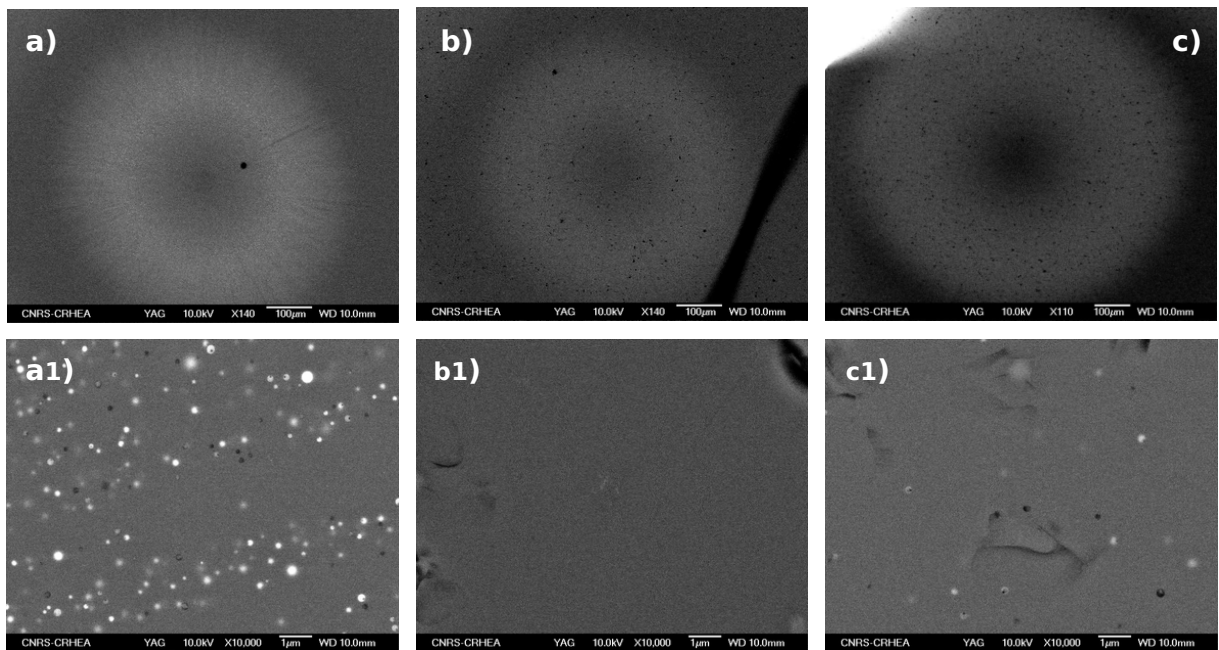


FIGURE 2.3 – Images MEB des préformes dopées au calcium (D30) a) et a1), au sodium (D29) b) et b1) et par un co-dopage calcium-sodium (D27) c) et c1). Les images du haut représentent le cœur optique. Les images du bas correspondent à un zoom du cœur optique.

Les distributions de taille des nanoparticules, obtenues d'après les images des échantillons de préformes D30 et D27 sont présentées sur la Figure 2.4 a). Dans le cas d'un dopage au calcium, deux tailles de nanoparticules sont distinguées : environ 30 nm (écart type de 11 nm) et 140 nm (écart type de 70 nm). Pour l'échantillon co-dopé, une distribution similaire est obtenue mais sans les petites particules. Cependant, la densité est bien plus importante dans le cas d'un dopage au calcium uniquement avec 107.10^{10} particules/ m^2 contre $12,3.10^{10}$ particules/ m^2 dans le cas du co-dopage.

La composition des échantillons a été analysée par EDX et les résultats sont présentés sur la Figure 2.4 b). Les émissions de rayons X associées au phosphore et aux agents nucléants n'ont pu être mesurées que dans le cas de D30. Il est possible que l'absence d'émission X du sodium soit due à son évaporation au cours de la fabrication étant donnée la température de fusion plus

basse du sodium par rapport à celle du calcium. Pour D27 et D29, seules les émissions associées au carbone, à l'oxygène et au silicium sont détectables. Des mesures effectuées sur les plus grosses nanoparticules (environ 200 nm) de D30 montrent une concentration riche en calcium et en phosphore comme le montre le spectre b) de la Figure 2.4.

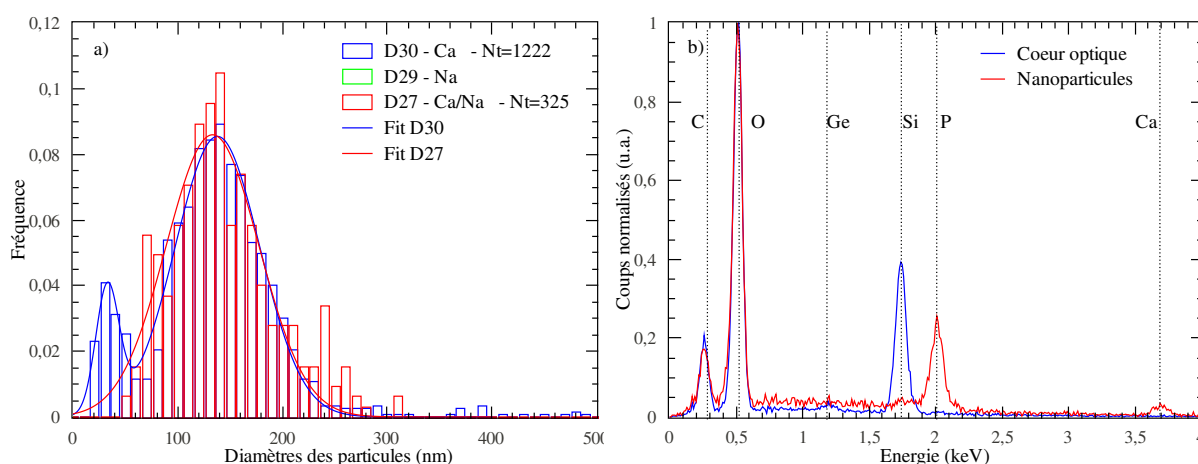


FIGURE 2.4 – a) Histogramme des distributions de taille avec leurs ajustements sur les échantillons de préforme D30 (bleu) correspondant à un dopage au calcium et D27 (rouge) correspondant à un co-dopage calcium-sodium. b) Spectres EDX de l'échantillon D30, dans le cœur optique (bleu) et dans une nanoparticule (rouge) d'environ 200 nm montrant une composition riche en calcium et en phosphore. Nt correspond au nombre de particules comptabilisées sur les images MEB.

Dans le cas du dopage avec un alcalin, aucune nanoparticule n'est observée. Les oxydes d'alcalino-terreux sont plus réfractaires que les oxydes d'alcalin, et aident moins la formation du verre expliquant ainsi cette différence. Il est également possible que le sodium se soit évaporé au cours de la fabrication étant donnée la température de fusion plus basse du sodium par rapport à celle du calcium. Lorsque les deux sont mélangés, la mobilité devient plus complexe. Plus la taille du cation de l'alcalino-terreux est importante moins l'ion de sodium est mobile [86]. Dans notre cas, l'ajout de sodium permet l'obtention de nanoparticules de taille similaires mais en bien moindre quantité, laissant supposer que le sodium a un rôle similaire à un compensateur de charge au calcium en limitant ainsi le nombre de nucléus.

b) Effet de l'élément (alcalino-terreux) lors d'immiscibilité au dessus du liquidus : série 2

Nous venons de constater que l'ajout d'un agent nucléant, présentant un domaine d'immiscibilité au-dessus du liquidus, permet l'observation d'une séparation de phase. Nous étudions alors l'influence de différents alcalino-terreux sur la nanostructuration. Pour cela trois échantillons sont comparés : le premier dopé au strontium (G21), le deuxième au calcium (G18) et le dernier au magnésium (G20) pour une même concentration (0,1 mol/l) dans la solution de dopage et pour les mêmes cycles thermiques de fabrication (Table 2.1). Une partie de leurs diagrammes de phase est présentée sur la Figure 2.5, où les domaines d'immiscibilité sont observés. Plus le champ de force ionique F ($F = Z/r^2$, Z est la valence de l'ion et r son rayon) est important plus

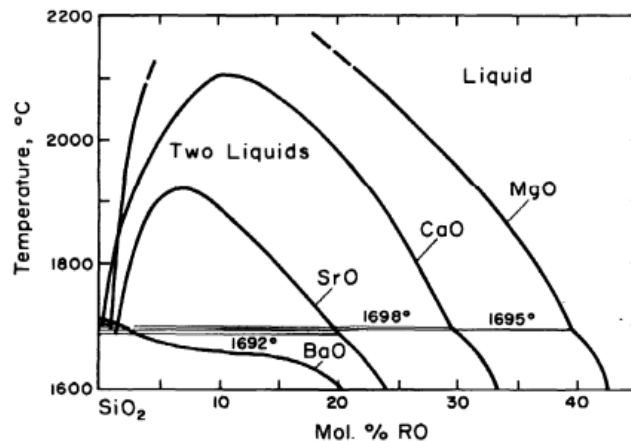


FIGURE 2.5 – Parties des diagrammes de phase des domaines d'immiscibilités pour les binaires MgO-SiO₂, CaO-SiO₂ et SrO-SiO₂ [72].

la tendance à la demixtion est importante (l'amplitude du domaine d'immiscibilité augmente). En effet, le domaine d'immiscibilité est plus important pour le magnésium ($F=4,7$, pour une coordinence 6) que pour le calcium ($F=2,04$, pour une coordinence 8) et le strontium ($F=1,56$, pour une coordinence 8). Ces trois échantillons sont comparés à un échantillon (E24) uniquement dopé avec de l'erbium.

i) Mesures sur les échantillons de préforme

La différence d'indice de $3,2 \cdot 10^{-3}$ et le diamètre de cœur de 580 nm sont les mêmes pour les quatre échantillons. Les images MEB des préformes sont présentées sur la Figures 2.6. Les images sont similaires pour les trois échantillons ; le contraste entre la gaine et le cœur est de 0,28 pour G21 et G18 et de 0,2 pour G20 et E24. Des nanoparticules sont obtenues dans les trois préformes contenant un agent nucléant. Elles sont clairement identifiables pour G21 et G18 (image a1) et b1) de la Figure 2.6) grâce à un fort contraste de 0,66. Cependant, pour l'échantillon contenant du magnésium, les nanoparticules ont un très faible contraste et leurs tailles, petites, se situent à la limite de détection du microscope dans ces conditions d'utilisation. L'échantillon E24 sans agent nucléant semble être homogène (à cette échelle d'observation).

Les distributions de taille obtenues sur les préformes sont présentées sur la Figure 2.7 a). Aucune distribution n'a pu être obtenue pour l'échantillon contenant du magnésium étant donné la petite taille des particules et le faible contraste entre les particules et la matrice. Un diamètre d'environ 20 nm peut être néanmoins estimé. L'ajustement de la distribution de taille de G21 (histogramme rouge de la Figure 2.7 a)) est centré à 175 nm (écart type de 105 nm), la densité est estimée à $17 \cdot 10^{10} \text{ particules/m}^2$ représentant 0,7 % de la surface du cœur optique. L'histogramme de G18 en vert sur la Figure 2.7 a) est ajusté par deux gaussiennes avec une taille à 75 nm (écart type de 20 nm) et une à 175 nm (écart type de 67 nm), la densité est plus importante que pour G21 avec $26 \cdot 10^{10} \text{ particules/m}^2$ représentant une surface moins importante de 0,4 %. Ces caractéristiques ont rassemblées dans la Table 2.2.

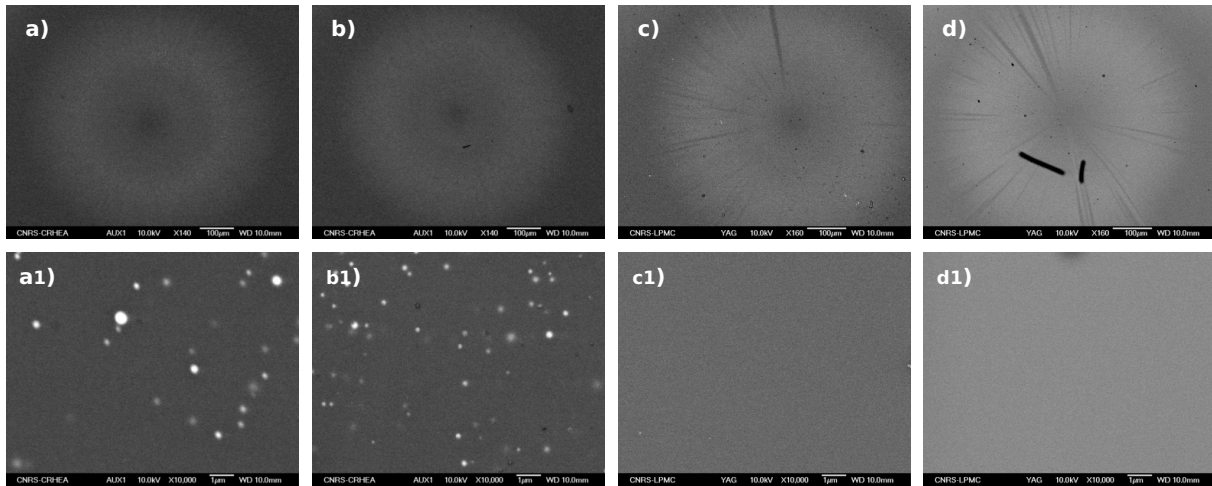


FIGURE 2.6 – Images MEB des préformes dopées au strontium (G21) a) et a1), au calcium (G18) b) et b1), au magnésium (G20) c) et c1) et sans agent nucléant (E24) d) et d1). Les images du haut représentent le cœur optique. Les images du bas correspondent à un zoom du cœur optique.

Échan.	[Agent nucléant] dans la solution (mol/l)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
G21	Sr=0,1	175 (105)	17.10^{10}	0,7
G18	Ca=0,1	75 (20) + 175 (67)	26.10^{10}	0,4
G20	Mg=0,1	20	-	-
E24	-	0	0	0

TABLE 2.2 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des préformes pour un dopage avec différents alcalino-terreux.

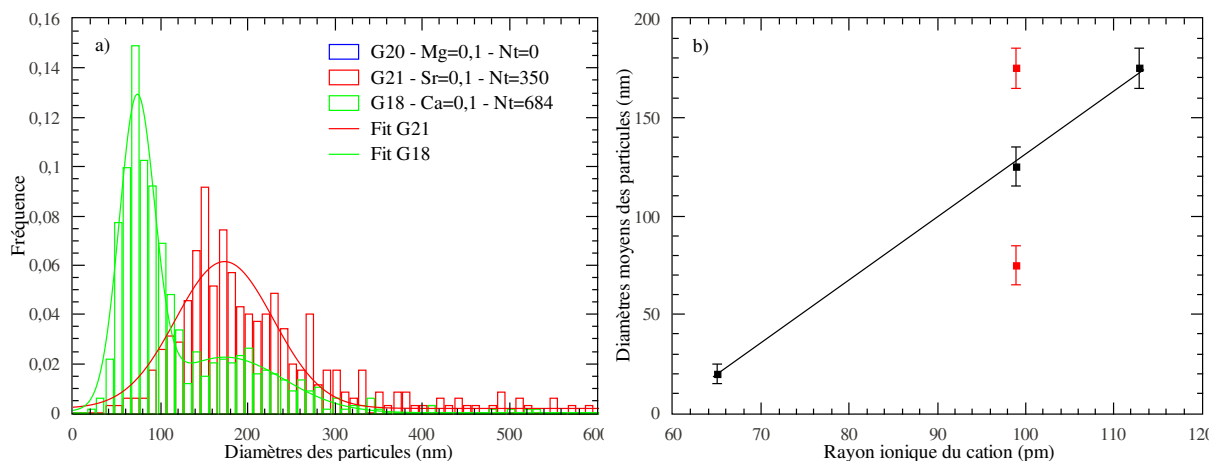


FIGURE 2.7 – a) Histogramme des distributions de tailles avec leurs ajustements sur les échantillons de préforme de G21 (rouge) correspondant à un dopage au strontium et de G18 (vert) dopé au calcium. b) Évolution des diamètres moyens des nanoparticules des préformes obtenus par une gaussienne pour les différents dopages en fonction des rayons ioniques. Les points noirs correspondent aux diamètres moyens, les points rouges correspondent aux ajustements de G18.

L'ion Mg^{2+} a le rayon ionique le plus petit de ces trois alcalino-terreux, il est de 65 pm . Le rayon ionique de Ca^{2+} est de 99 pm et de 113 pm pour Sr^{2+} . Si les diamètres moyens des nanoparticules sont tracés en fonction du rayon ionique de chaque élément, une relation linéaire est obtenue comme le montre la Figure 2.7 b).

La composition relative des échantillons est contrôlée par EDX. Les résultats sont présentés sur les spectres a) et b) de la Figure 2.8. Les mesures sur les préformes G20 et E24 ne sont pas représentées puisque les mesures dans la gaine et dans le cœur sont similaires à G21 et G18. Les mesures dans la gaine ne présentent qu'un signal de la silice. Les mesures dans le cœur font apparaître une bande d'émission X de faible intensité à $1,18 \text{ keV}$ associée au germanium, présente pour les quatre échantillons. La mesure dans une nanoparticule de G21 montre la présence de pics correspondant à l'erbium et au phosphore. En fonction de la taille de la particule, la concentration en silice ou en strontium est plus forte. Dans le cas de l'échantillon G18, la particule d'environ 150 nm est composée d'un phosphate d'erbium. Cette observation montre une plus forte affinité entre le phosphore et l'erbium pouvant former du $ErPO_4$ [87–89]. Toutefois, nous soupçonnons la présence de calcium dans les nanoparticules (comme nous le verrons dans d'autres mesures).

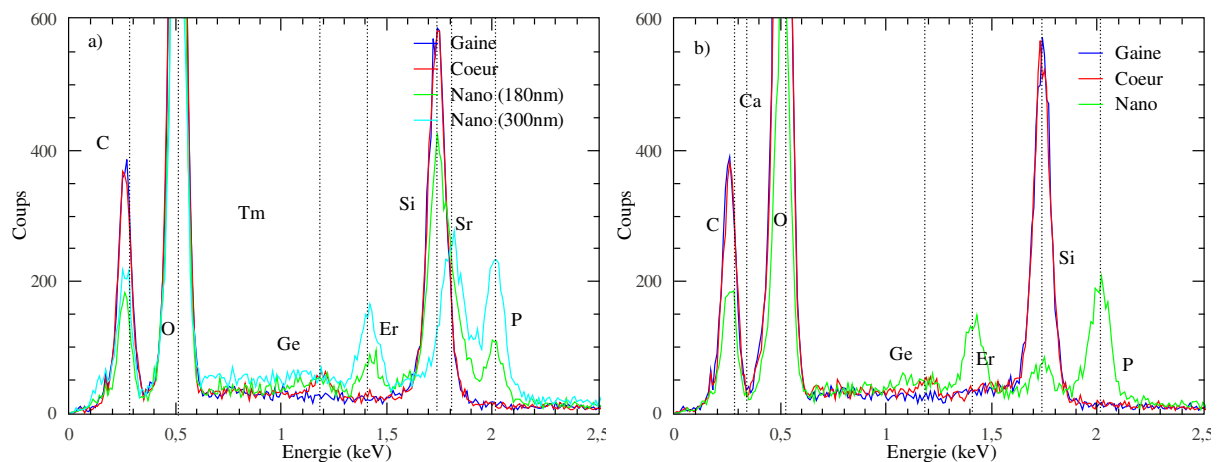


FIGURE 2.8 – a) Spectres EDX dans la gaine (bleu), le cœur optique (rouge) et dans deux nanoparticules (vert et turquoise) de 180 nm et 300 nm de l'échantillon G21. b) Spectres EDX dans la gaine (bleu), le cœur optique (rouge) et dans une nanoparticule (vert) de 150 nm de l'échantillon G18.

ii) Mesures sur les échantillons de fibre

Les images obtenues dans des fibres par MEB sont présentées sur la Figure 2.9. Elles ont un diamètre de cœur équivalent de $7,6 \mu\text{m}$, légèrement plus faible que celui déduit des profils d'indice qui est de $7,9 \mu\text{m}$ pour les quatre fibres. Un contraste de 0,35 est mesuré pour G21 et G18. Il est de 0,2 pour G20 et E24, comme dans le cas des préformes. Des nanoparticules sont observées dans le cas d'un dopage au strontium et au calcium. Les petites particules, faiblement contrastées dans la préforme G20, ne sont plus observées. L'origine de la disparition de ces petites particules peut être due à une taille trop petite et une composition favorisant une température de fusion inférieure à $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ [90]. L'échantillon E24 ne présente pas de nanoparticule.

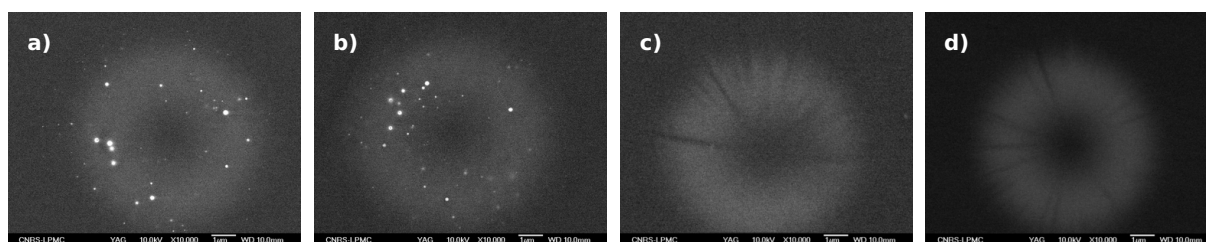


FIGURE 2.9 – Images MEB des fibres dopées au strontium (G21) a), au calcium (G18) b), au magnésium (G20) c) et sans agent nucléant (E24) d).

Les distributions de taille déduites des images MEB sont présentées sur la Figure 2.10 a). L'étirage des préformes en fibre modifie la distribution de taille des nanoparticules. L'échantillon G21 dopé au strontium présente une distribution décalée vers des tailles plus petites par rapport à celle de la préforme. La gaussienne est centrée à 80 nm (écart type de 30 nm). La densité est supérieure à celle de la préforme. Elle est de 72.10^{10} particules/ m^2 induisant une fraction surfacique de 1 %. En effet, l'histogramme rouge de la Figure 2.10 b) montre l'apparition de nanoparticules de diamètres inférieurs à 150 nm et vers 300 nm . Une disparition de particules entre 200 et 280 nm est observée, expliquant la différence de distribution de taille observée entre la préforme et la fibre. Pour un dopage au calcium, l'étirage a également un effet. L'ajustement de la distribution de G18 est réalisé avec une seule gaussienne centrée à 100 nm (écart type de 38 nm). La densité est également augmentée par rapport à la préforme, elle est alors de 65.10^{10} particules/ m^2 . La fraction surfacique des nanoparticules, 0,7 %, est plus importante que dans la préforme. Comme pour G21, l'étirage de la préforme G18 fait apparaître essentiellement des particules vers 100 nm . La Table 2.3 rassemble ces données.

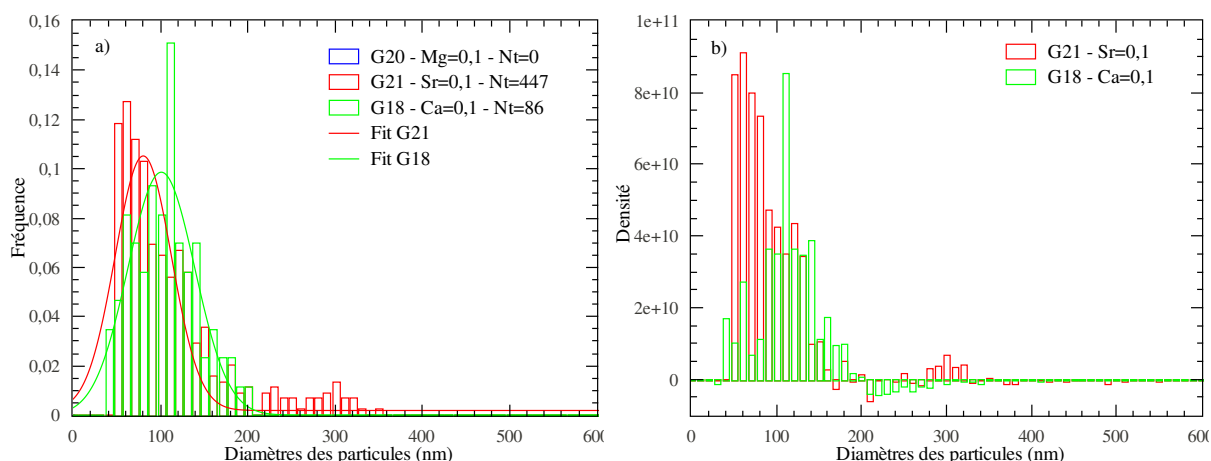


FIGURE 2.10 – a) Histogramme des distributions de taille avec leurs ajustements sur les échantillons de fibres de G21 (rouge) correspondant à un dopage au strontium et de G18 (vert) dopé au calcium. b) Histogramme correspondant à l'influence de l'étirage obtenu par la soustraction de l'histogramme de la fibre par celui de la préforme pour l'échantillon G21 (rouge) et G18 (vert).

Échan.	[Agent nucléant] dans la solution (mol/l)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
G21	Sr=0,1	80 (30)	$72 \cdot 10^{10}$	1
G18	Ca=0,1	100 (38)	$65 \cdot 10^{10}$	0,7
G20	Mg=0,1	0	0	0
E24	-	0	0	0

TABLE 2.3 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des fibres pour un dopage avec différents alcalino-terreux.

L'environnement local de l'erbium est sondé par les mesures de fluorescence à 1530 nm, présentées sur la Figure 2.11. La mesure pour l'échantillon G21 est fortement bruitée mais les trois spectres ont une allure similaire à celle d'une fibre de silice dopée phosphore/germanium comme E24. La FWHM (Full width at half maximum) est de 24 nm, avec un maximum à 1536 nm. L'environnement de l'erbium est alors le même dans les quatre fibres. Les spectres d'émission ne sont pas ceux forcément attendus. En effet, les mesures EDX sur les préformes indiquaient un environnement de phosphate d'erbium. Cela laisse penser que si l'erbium est présent dans les nanoparticules, soit l'environnement est inchangé soit il s'agit du signal de l'erbium dans la matrice.

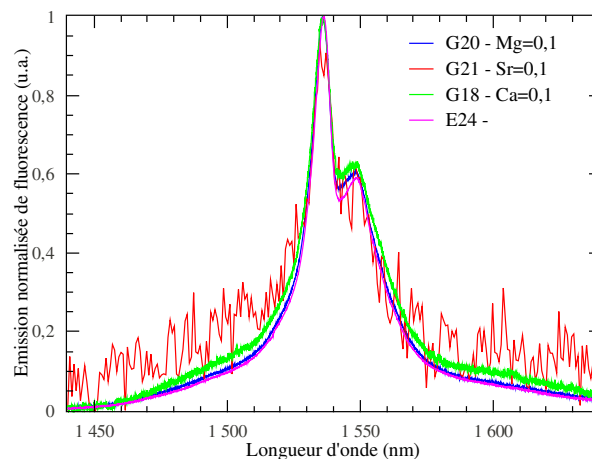


FIGURE 2.11 – Spectres d'émission de fluorescence à 1530 nm sous excitation à 980 nm des fibres G20 (bleu), G21 (rouge), G18 (vert) et E24 (rose) sur une longueur de 5 cm à température ambiante.

Nous venons de comparer l'influence de l'agent nucléant sur les nanoparticules. Dans un premier temps, la nature de l'agent nucléant est modifiée, un alcalin (le sodium) et un alcalino-terreux (le calcium) sont utilisés. Dans le cas d'un dopage avec un alcalin, aucune séparation de phase n'est observée par imagerie MEB contrairement au dopage avec un alcalino-terreux où elle l'est. **Dans le cas d'un co-dopage (sodium/calcium), la densité est moins importante que dans le cas d'un dopage au calcium uniquement. La taille moyenne des particules ne semble pas être influencée.** Il est possible que le sodium serve de "compensateur de charge" induisant une moindre nucléation.

Par conséquent, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'influence de l'alcino-terreux. Le strontium, le calcium et le magnésium ont été choisis pour leurs dômes d'immiscibilité à de hautes températures. Une séparation de phase est obtenue dans les trois échantillons de préformes. **La taille moyenne des nanoparticules dans les préformes augmente linéairement avec le rayon ionique des éléments.** Les conditions de fabrication et la concentration en magnésium n'ont pas permis dans cette série d'identifier une séparation de phase aussi distincte que pour le strontium et le calcium. La densité de nanoparticules dans la préforme est plus faible pour un dopage au strontium par rapport au calcium. Après étirage, l'inverse se produit. Une très forte apparition de particules inférieures à 120 nm est observée lors de l'étirage pour le dopage au strontium. **Les mesures EDX montrent que les particules sont composées de phosphore et d'erbium.**

Après avoir constaté que la nature de l'agent nucléant influe sur les nanoparticules, nous regardons l'influence de la concentration de la terre alcaline sur les nanoparticules. Les études suivantes ne portent que sur le calcium et le magnésium étant donné que les tailles des particules sont les plus petites par rapport à un dopage au strontium ce qui permet de minimiser les pertes du signal.

2.1.2 Influence de la concentration en calcium dans la solution de dopage

Dans ce paragraphe, deux séries d'échantillons sont analysées pour des concentrations variables en calcium avec des paramètres de fabrication modifiés. La première série a une puissance de dépôt faible (1,4) et la seconde une puissance plus importante (1,7). Cette variation de puissance permet une composition et une porosité du dépôt différentes permettant de modifier l'incorporation du calcium.

	Nom de l'échantillon	[Agent nucléant] dans la solution (mol/l)	Puissance dépôt	Densification (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)	Rétreint (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)
Série 1	E25	Ca=0,1	1,4	8*1,3/3	6*3,5/4
	E34	Ca=0,01	1,4	8*1,3/3	5*3,5/4
Série 2	D30	Ca=1	1,7	7*1,5/2,9	6*3,5/4,5
	D41	Ca=0,1	1,7	7*1,5/2,9	6*3,5/4,5
	E01	Ca=0,01	1,7	7*1,5/2,9	6*3,5/4,5

TABLE 2.4 – Paramètres de fabrication des échantillons pour l'étude de l'influence de la concentration en calcium.

a) Influence de la concentration en calcium pour une faible puissance de dépôt (1,4) : série 1

Deux concentrations en calcium sont étudiées, une première avec 0,1 mol/l (E25) et une deuxième avec 0,01 mol/l (E34) de calcium dans la solution de dopage. Ces deux échantillons sont également dopés avec la même concentration d'erbium (0,01 mol/l).

Les cœurs optiques de E25 et E34 présentent une même différence d'indice de $4,1 \cdot 10^{-3}$ et un diamètre équivalent de $580 \mu m$ cohérent avec les mesures obtenues sur les images MEB (Figure 2.12 a) et c)). Des nanoparticules sont formées et observées pour l'échantillon E25. La concentration de calcium pour la fabrication de E34 n'est pas suffisamment importante pour observer des nanoparticules. Toutefois, sur quelques images, 2 ou 3 particules sont observables avec des diamètres d'environ $150 nm$. Les cœurs optiques des fibres ont un diamètre de $7 \mu m$. Les nanoparticules obtenues pour E25 sont conservées dans la fibre. Les contrastes sont similaires pour les préformes et les fibres.

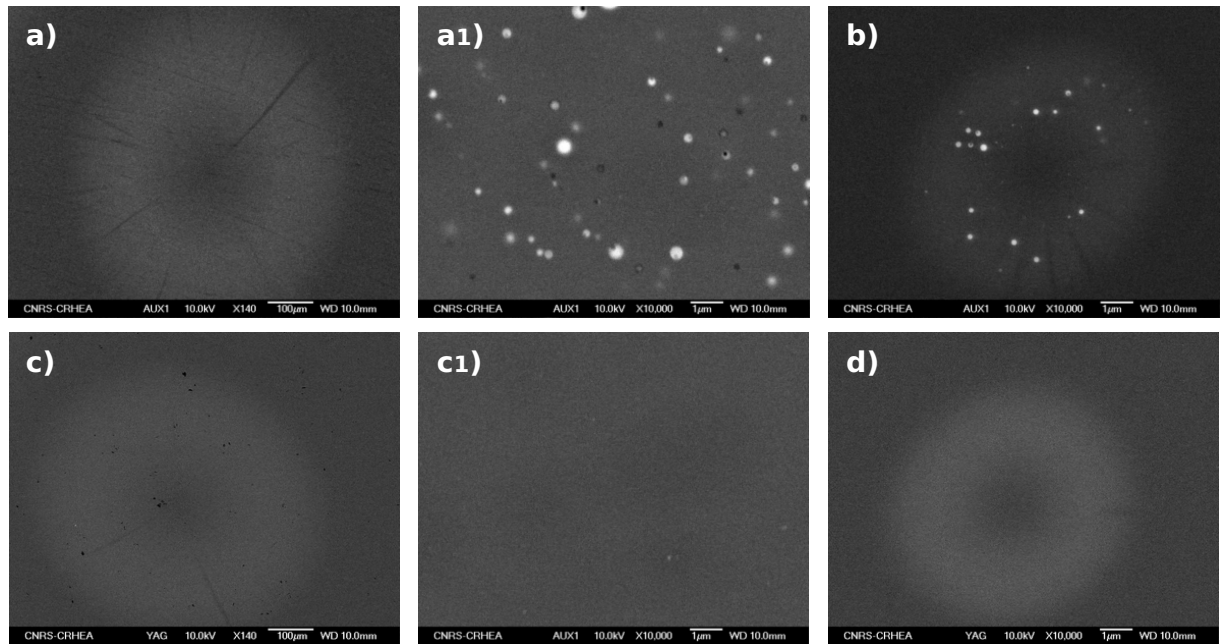


FIGURE 2.12 – Images MEB des préformes dopées avec $0,1 \text{ mol/l}$ (E25) a) et a1), avec $0,01 \text{ mol/l}$ (E34) c) et c1). La colonne centrale correspond aux zooms des cœurs optiques des préformes. Images MEB des fibres avec $0,1 \text{ mol/l}$ (E25) b) et avec $0,01 \text{ mol/l}$ (E34) de calcium dans la solution d).

L'histogramme de la préforme E25 (en bleu sur la Figure 2.13 a)) est ajusté par une gaussienne centrée à 185 nm avec un écart type de 58 nm . La distribution permet d'estimer une densité de $20 \cdot 10^{10} \text{ particules/m}^2$ correspondant à 1% de la surface du cœur optique. Après étirage, la distribution de taille est un peu différente (en rouge sur la Figure 2.13 a)) ; l'ajustement est décalé vers des diamètres plus petits et centré sur 120 nm . Néanmoins, la densité est deux fois plus importante que dans la préforme avec $43 \cdot 10^{10} \text{ particules/m}^2$. La densité surfacique est toutefois inférieure à celle de la préforme avec $0,6 \%$ de la surface du cœur optique. En soustrayant les deux histogrammes (Figure 2.13 b)), l'effet de l'étirage est mis en valeur. Nous constatons que les particules avec des diamètres supérieurs à 200 nm disparaissent, tandis que de nouvelles nanoparticules avec des diamètres inférieurs à 200 nm apparaissent lors de l'étirage.

Les mesures EDX obtenues sur les préformes sont présentées sur la Figure 2.14 a) pour l'échantillon E25 et b) pour E34. Les pics intenses à $0,523 \text{ keV}$ et à $1,74 \text{ keV}$ sont associés au carbone et à l'oxygène, respectivement. La bande d'émission du carbone est légèrement décalée

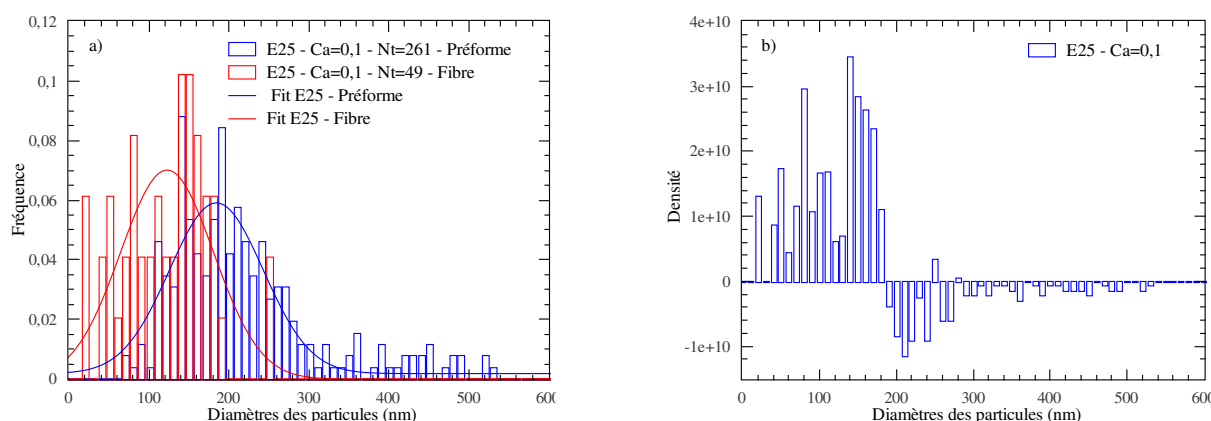


FIGURE 2.13 – a) Histogrammes des distributions de taille et des ajustements de E25 sur la préforme (bleu) et sur la fibre (rouge). b) Histogramme correspondant à l'influence de l'étirage obtenue par la soustraction de l'histogramme de la fibre par celui de la préforme pour l'échantillon E25.

par rapport à son énergie. Aucune signature du calcium n'est observée dans les deux échantillons ni à $0,3 \text{ keV}$ ni à $3,7 \text{ keV}$. Dans les deux gaines optiques, il n'y a que la présence de silice. Dans les cœurs optiques, une bande d'émission à $1,18 \text{ keV}$ est observée et correspond au germanium, les concentrations en phosphore semblent être trop faibles pour être observées. La mesure dans une nanoparticule d'environ 250 nm pour E25 montre également la présence de germanium et de silice (pouvant être attribuée à la matrice compte tenu de la poire d'émission des électrons rétro-diffusés), une émission à $1,4 \text{ keV}$ et une à $2,013 \text{ keV}$ sont observées et sont attribuées à l'erbium et au phosphore. Cette observation suppose que les nanoparticules (celles de tailles importantes) sont riches en phosphore et en erbium. Des quantités de calcium étaient également attendues mais l'absence d'émission ne signifie pas une absence totale du calcium, une concentration trop faible peut être envisagée. Dans le cas d'une mesure sur une nanoparticule de E34 d'environ 150 nm , la poire d'émission des électrons rétrodiffusés dans le matériau est essentiellement constituée de la matrice ce qui explique que le spectre EDX de la nanoparticule soit le même que celui du cœur optique. La concentration en calcium pour cet échantillon étant dix fois moindre que pour E25 il n'est pas étonnant de ne pas distinguer son émission X.

L'échantillon de fibre E25 a été analysé en AFM après clivage en mode tapping au L2C (Montpellier). Les nanoparticules sont clairement observables et semblent se distribuer également sur une couronne comme le montre la Figure 2.15 a) et b). Les diamètres des nanoparticules sont plus importants que ceux obtenus par imagerie MEB. Sur les images c) et d) de la Figure 2.15, les nanoparticules ne semblent pas homogènes, une structure "granuleuse" avec des diamètres de 20 nm est observée dont certains "grains" semblent remplis et d'autres présentent des trous. Un contraste et une structure plus fine sont observables sur l'image de la phase d) par rapport à celle de la topographie c). Ce type de structure peut laisser penser à une multiple séparation [32] de phase à l'intérieur de la particule et dans la matrice ce qui expliquerait la disparition de certaines particules lors de l'étirage et les variations de taille pouvant correspondre à des compositions de particules variées dues à différents moments d'apparition de ces particules lors des multiples cycles thermiques.

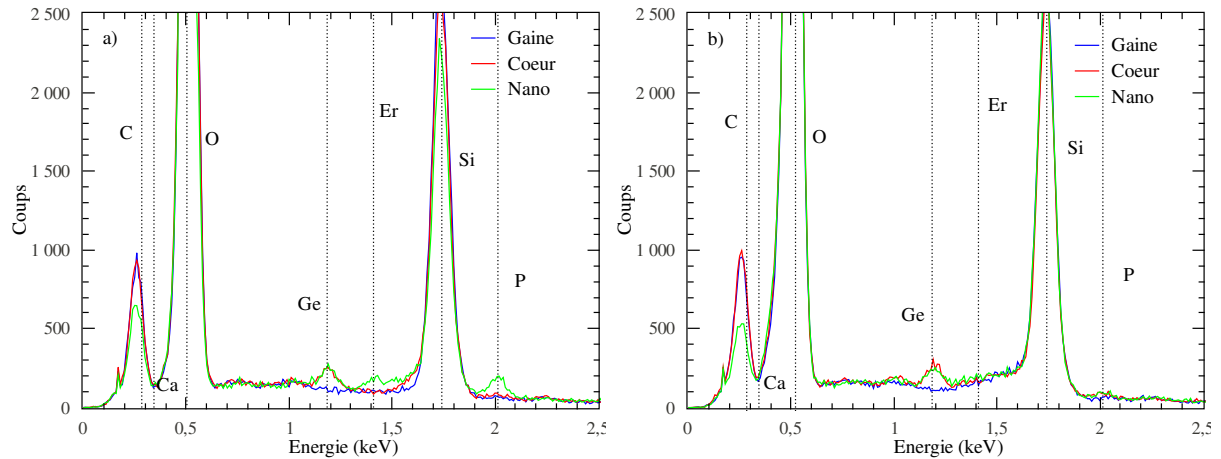


FIGURE 2.14 – a) Spectres EDX dans la gaine (bleu), le cœur optique (rouge) et sur une nanoparticule (vert) de 250 nm de l'échantillon E25. b) Spectres EDX dans la gaine (bleu), le cœur optique (rouge) et sur une nanoparticule (vert) de 150 nm de l'échantillon E34.

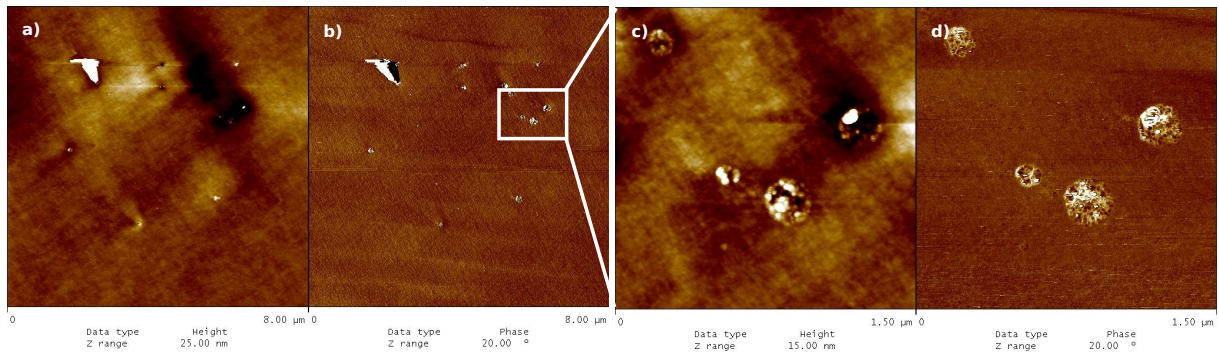


FIGURE 2.15 – Images AFM en mode tapping sur le cœur de la fibre optique E25 en topographie a) et en phase b) et sur un zoom des nanoparticules en topographie c) et en phase d).

b) Influence de la concentration du calcium pour une forte puissance de dépôt (1,7) : série 2

Trois échantillons sont comparés dans cette série, la puissance de dépôt est plus importante que dans la série précédente; une concentration plus importante de calcium est ajoutée. Ces échantillons sont dopés avec 8.10^{-4} mol/l de thulium.

i) Mesures sur les échantillons de préforme

L'échantillon D30 avec la plus grande concentration en calcium présente une différence d'indice plus importante (5.10^{-3}) tandis que celle de D41 et de E01 est de $4,5.10^{-3}$. Les diamètres des cœurs optiques déduits des profils d'indice sont inférieurs à ceux trouvés par imagerie MEB. D'après les images MEB (Figure 2.16 a), b) et c)), le diamètre est respectivement de $620 \mu\text{m}$, $650 \mu\text{m}$ et de $615 \mu\text{m}$ pour D30, D41 et E01, tandis que d'après les profils d'indice ils sont égaux et aux alentours de $570 \mu\text{m}$. Les contrastes entre les cœurs optiques et les gaines sont de 0,43 pour les deux concentrations des extrémités et de 0,3 pour la concentration intermédiaire (D41). Des nanoparticules de toutes tailles sont observées pour l'échantillon D30 (image a1) de la Figure 2.16), le contraste chimique est important, de 0,54. Quelques particules (tâches noires) se sont

arrachées lors du polissage. L'image b1) de D41 présente quelques particules avec un contraste très faible de 0,14. Aucune nanoparticule n'est observée dans le cas de la préforme E01, le cœur semble homogène à cette échelle d'observation.

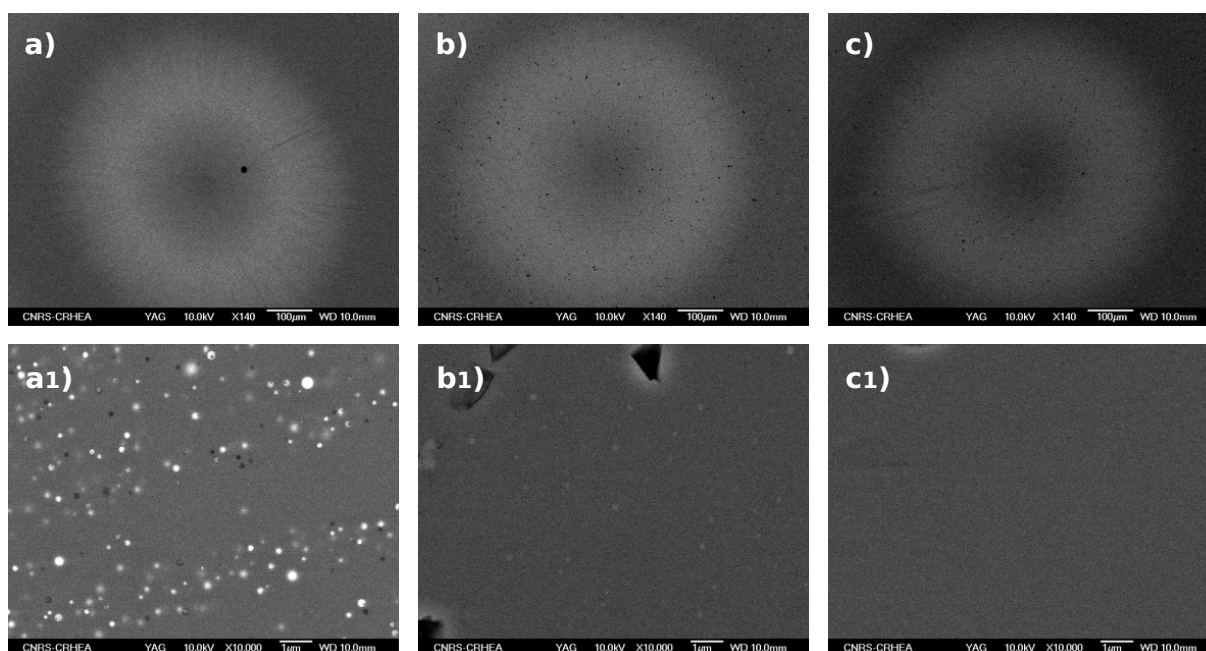


FIGURE 2.16 – Images MEB des préformes dopées avec 1 *mol/l* correspondant à D30) a) et a1), avec 0,1 *mol/l* correspondant à l'échantillon D41 b) et b1) et pour une concentration de 0,01 *mol/l* de calcium dans la solution pour E01 c) et c1). Les images du haut représentent le cœur optique. Les images du bas correspondent à un zoom du cœur optique.

Les mesures EDX présentées sur la Figure 2.17 correspondent aux spectres de la gaine, du cœur optique et des nanoparticules pour l'échantillon D30 a) et D41 b). Les mesures en bleu, correspondant aux gaines, ne présentent qu'un pic de silice. Dans les cœurs optiques, les spectres rouges présentent en plus de la silice du germanium. Ces mêmes observations sont valables pour l'échantillon E01 (non représenté car analogue à ceux de D30 et D41). La particularité réside sur les mesures des émissions X dans les nanoparticules en vert sur les deux images de la Figure 2.17 (mesure ponctuelle sur les nanoparticules et non sur une surface comme pour la gaine et le cœur optique). Dans le cas de la forte concentration en calcium (D30), la mesure est réalisée sur une particule d'environ 200 *nm*. La concentration en germanium a diminué ainsi que celle de la silice au profit d'une composition phosphatée avec du calcium. Dans l'échantillon avec 0,1 *mol/l* de calcium, la particule sondée est plus petite, environ 50 *nm*, induisant une forte émission de la matrice ne permettant pas de voir l'émission du calcium. Une émission peu intense associée au phosphore peut être observée.

La distribution de taille obtenue grâce aux images MEB (histogramme de la Figure 2.18 a)), montre deux contributions pour l'échantillon D30, l'ajustement permet de déterminer deux diamètres de 30 *nm* et de 140 *nm* et une densité de 107.10^{10} particules/ m^2 , représentant ainsi 2 % de la surface. L'histogramme de D41 est plus difficile à obtenir dû au faible contraste entre les nanoparticules et la matrice. Le diamètre moyen est estimé à 50 *nm*. La densité est bien moins

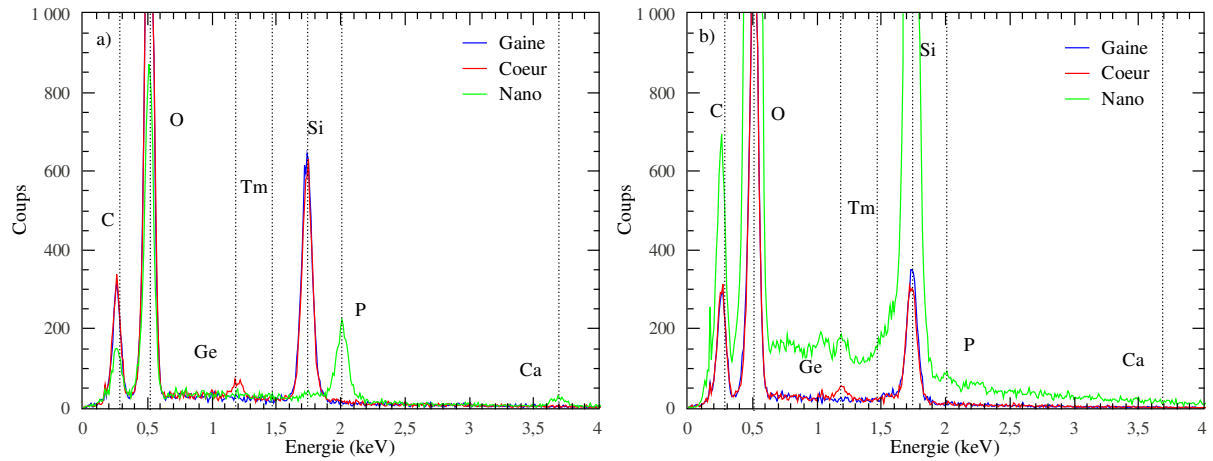


FIGURE 2.17 – a) Spectres EDX dans la gaine (bleu), le cœur optique (rouge) et sur une nanoparticule (vert) de 220 nm de l'échantillon D30. b) Spectres EDX dans la gaine (bleu), le cœur optique (rouge) et sur une nanoparticule (vert) de 50 nm de l'échantillon D41.

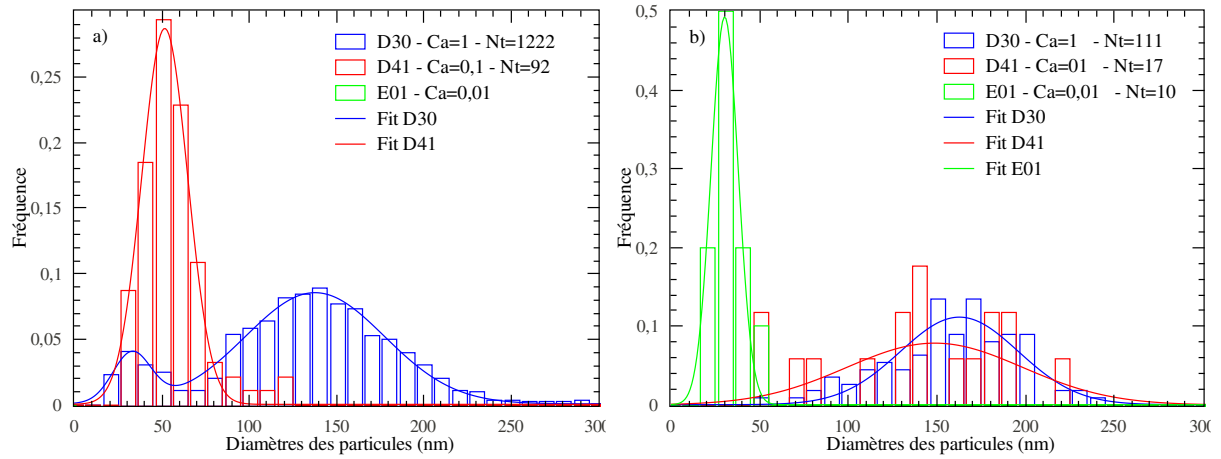


FIGURE 2.18 – Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements pour les différentes concentrations de calcium dans la solution de dopage, sur les préformes a) et sur les fibres optiques b).

importante que pour D30 avec seulement $42 \cdot 10^{10}$ particules/m² ne constituant que 0,1 % de la surface du cœur optique. L'augmentation de la concentration en calcium permet l'observation d'une plus grande densité et de particules de tailles plus importantes. Les caractéristiques des nanoparticules sont présentées dans la Table 2.5.

Échan.	[Ca] dans la solution (mol/l)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
D30	1	30 (10) + 140 (40)	$107 \cdot 10^{10}$	2	160 (33)	$84 \cdot 10^{10}$	3,5
D41	0,1	50 (13)	$42 \cdot 10^{10}$	0,12	150 (50)	$17 \cdot 10^{10}$	0,3
E01	0,01	0	0	0	30 (7)	$3 \cdot 10^{10}$	0,004

TABLE 2.5 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des préformes et des fibres pour différentes concentrations de calcium dans la solution de dopage.

ii) Mesures sur les échantillons de fibre

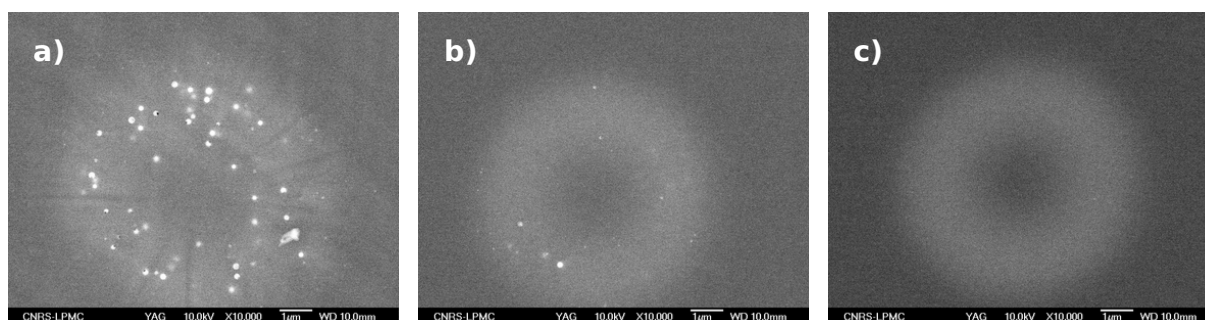


FIGURE 2.19 – Images MEB des fibres dopées avec 1 mol/l correspondant à D30) a), avec 0,1 mol/l correspondant à l'échantillon D41 b) et pour une concentration de 0,01 mol/l de calcium dans la solution pour E01 c).

Les images MEB des trois fibres (Figure 2.19) montrent des diamètres de cœurs proches de $7\ \mu m$. Les contrastes sont de 0,2 pour D30 et D41 et de 0,34 pour E01. Des nanoparticules sont toujours observées sur l'échantillon D30. Cependant, la distribution de taille (histogramme bleu de la Figure 2.18 b)) est différente de celle de la préforme. Seules des particules de taille importante sont observées. L'ajustement par une gaussienne permet d'estimer un diamètre moyen de $160\ nm$ (écart type de $33\ nm$). La densité est un peu plus faible que pour la préforme avec 84.10^{10} particules/ m^2 correspondant à une proportion de surface de 3,5 %. Des changements sont aussi observés pour l'échantillon D41, l'histogramme est fortement décalé vers des diamètres plus importants passant d'un diamètre moyen de $50\ nm$ à $150\ nm$ (écart type de $50\ nm$). La densité est beaucoup plus faible avec seulement 17.10^{10} particules/ m^2 . La proportion surfacique de nanoparticules est également plus importante que dans la préforme avec 0,3 %. Quelques nanoparticules sont observées dans la fibre E01, en très petite quantité. La densité n'est que de 3.10^{10} particules/ m^2 correspondant à une fraction surfacique de seulement 0,004 % du cœur optique, elle peut être estimée comme négligeable. Le diamètre moyen de ces nanoparticules est de $30\ nm$ (écart type de $7\ nm$).

L'histogramme obtenu après soustraction de la fibre par la préforme (Figure 2.20) montre que les particules les plus petites disparaissent avec la croissance de particules plus grandes. Cela peut être interprété comme de la coalescence et/ou de la croissance puisque la densité diminue et que l'histogramme se décale sur des diamètres plus importants, toutefois si cette hypothèse est valable il est aussi possible qu'une nouvelle phase de nucléation - croissance de particule lors de l'étirage se produise puisque la proportion surfacique de nanoparticules est plus importante dans le cas de la fibre que de la préforme. Cette même observation est valable pour l'échantillon D41 et la disparition d'autant plus visible. En ce qui concerne E01, aucune particule n'est observée dans la préforme pourtant quelques unes sont détectées sur la fibre. Ceci suppose que le traitement thermique appliqué lors de l'étirage permet la formation de nanoparticules dans le cas d'une concentration faible.

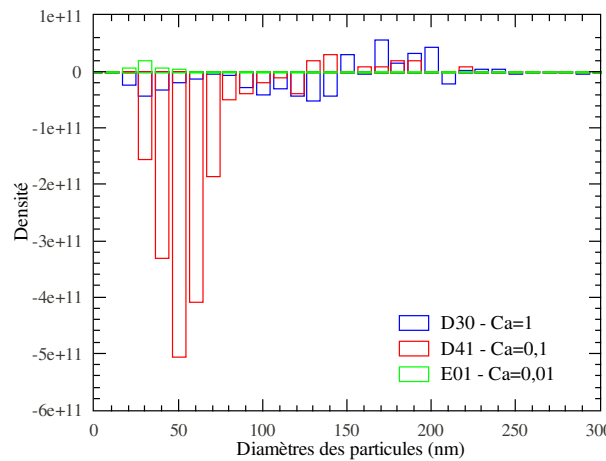


FIGURE 2.20 – Histogramme correspondant à l'influence de l'étirage obtenu par la soustraction de l'histogramme de la fibre par celui de la préforme pour l'échantillon D30 (en bleu), D41 (en rouge) et E01 (en vert).

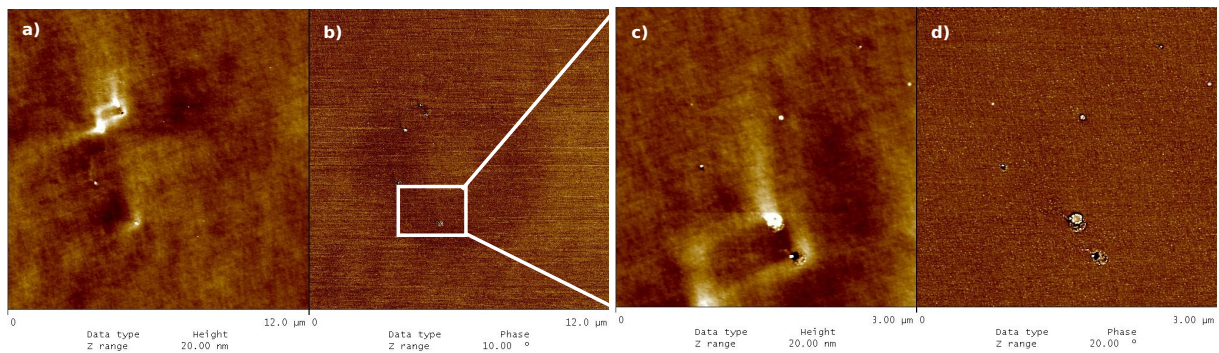


FIGURE 2.21 – Images AFM en mode tapping sur le cœur de la fibre optique D41 en topographie a) et en phase b) et d'un zoom sur des nanoparticules en topographie c) et en phase d).

L'échantillon de fibre D41 correspondant à un dopage de $0,1 \text{ mol/l}$ dans la solution de dopage est analysé en AFM. Des nanoparticules sont observées sur la couronne du cœur optique dont le diamètre est mesuré à $7,5 \mu\text{m}$, un peu plus important que celui retenu d'après les images MEB (images a) et b) de la Figure 2.21). Les quelques grosses nanoparticules observées ont un diamètre d'environ 170 nm , cohérent avec l'histogramme obtenu à partir des images MEB. Le zoom sur une de ces particules montre une structure hétérogène. Elle semble être composée de petites particules d'un diamètre moyen de 30 nm . Cette observation est semblable à l'échantillon E25 de la série précédente. Les hypothèses sont alors les mêmes.

L'influence de la concentration de calcium dans la solution de dopage est analysée suivant deux séries pour des conditions de fabrication différentes. **Il apparaît qu'une concentration de $0,01 \text{ mol/l}$ n'est pas une concentration permettant d'obtenir une séparation de phase détectable.** En effet, pour une puissance de dépôt à 1,4, des particules sont difficilement observables et disparaissent lors de l'étirage. Dans le cas de la série 2, elles ne sont pas observées dans la préforme mais quelques une apparaissent dans la fibre (densité très faible voire négligeable). **L'ajout de calcium pour une même**

fabrication semble augmenter le diamètre moyen et la densité de nanoparticules.

Après étirage, les densités sont diminuées par rapport aux préformes avec une diminution plus importante pour la fibre contenant 0,1 *mol/l*. Cependant les tailles des nanoparticules sont similaires dans les deux fibres.

Si nous comparons les fibres E25 et D41 contenant toutes les deux 0,1 *mol/l* de calcium de fortes différences sont observées. Une puissance du chalumeau lors du dépôt du cœur plus basse et des températures plus basses lors de la phase de densification (E25) semblent permettre la formation de nanoparticules de taille plus importante mais d'une densité plus faible, conduisant néanmoins à une fraction surfacique plus importante. Cela indiquerait que la séparation de phase est plus importante pour une puissance de dépôt faible et des échelles de températures plus importantes. L'influence de la puissance du chalumeau, la composition et la porosité et donc l'incorporation du calcium seront étudiées dans le chapitre 3.

2.1.3 Influence de la concentration en magnésium dans la solution de dopage

Dans le paragraphe 2.1.1 b) nous avons vu que le dopage au magnésium permettait d'obtenir des particules de plus petite dimension. Cette partie vise à étudier l'influence de la concentration en magnésium dans la solution de dopage sur les nanoparticules. Une première série est réalisée avec deux concentrations éloignées avec une phase de densification courte (4 passes). Comme deux échantillons ne permettent d'établir que des tendances ; une seconde série constituée de 6 compositions est analysée. Les conditions de fabrication sont différentes de la première série, notamment avec une puissance de dépôt légèrement plus faible et une phase de densification plus importante, permettant un plus grand nombre de cycles thermiques. Tous les échantillons sont également dopés avec de l'erbium (0,01 *mol/l*) en plus du magnésium. Les caractéristiques de fabrication de ces deux séries sont présentées dans la Table 2.6.

	Nom de l'échantillon	[Agent nucléant] dans la solution (<i>mol/l</i>)	Puissance dépôt	Densification (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)	Rétreint (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)
Série 1	G20	Mg=0,1	1,5	4*1,6/2,2	7*3,5/4,7
	G22	Mg=1	1,5	4*1,6/2,2	7*3,5/4,7
Série 2	I22	Mg=0,1	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7
	J14	Mg=0,3	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7
	I25	Mg=0,5	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7
	J15	Mg=0,7	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7
	J08	Mg=1	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7
	J12	Mg=1,5	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7

TABLE 2.6 – Paramètres de fabrication pour l'étude de l'influence de la concentration en magnésium.

a) Influence de la concentration du magnésium pour une étape de densification faible (4 passes) : série 1

L'échantillon G20 dopé avec $0,1 \text{ mol/l}$ de magnésium, est comparé à l'échantillon G22 dopé avec 1 mol/l de magnésium dans la solution de dopage.

Les images MEB des cœurs optiques des préformes G20 (Figure 2.22 a)) et G22 (Figure 2.22 c)) sont différentes. Le diamètre est plus important pour G22 ($780 \mu\text{m}$) que pour G20 où il est de $620 \mu\text{m}$. Ces valeurs sont différentes de celles déduites des profils d'indice où le diamètre est de $655 \mu\text{m}$ et de $595 \mu\text{m}$ pour G22 et G20, respectivement. La différence d'indice est de $3,5 \cdot 10^{-3}$ pour les deux échantillons. Le contraste des images entre la gaine et le cœur optique est également le même et de 0,2. Les images a1) et c1) de la Figure 2.22 montrent la présence de très petites particules (limitation du MEB) pour G20. Elles sont de taille plus importante pour G22 avec la présence de trous ("particules" noires) correspondant aux particules arrachées lors du polissage.

Aucune distribution sur l'échantillon G20 n'est possible en raison du faible contraste entre les particules et la matrice ainsi que leur faible dimension. Les quelques particules observées ont une taille estimée à $15\text{-}20 \text{ nm}$. La distribution de taille de la préforme G22 (histogramme bleu de la Figure 2.23 a)) montre une présence de nanoparticules de toutes tailles ; entre 0 et 600 nm de diamètre. L'ajustement par une gaussienne attribue une taille moyenne de 145 nm (écart type de 95 nm) avec une densité de $29,4 \cdot 10^{10} \text{ particules/m}^2$ représentant 2,24 % de la surface du cœur optique.

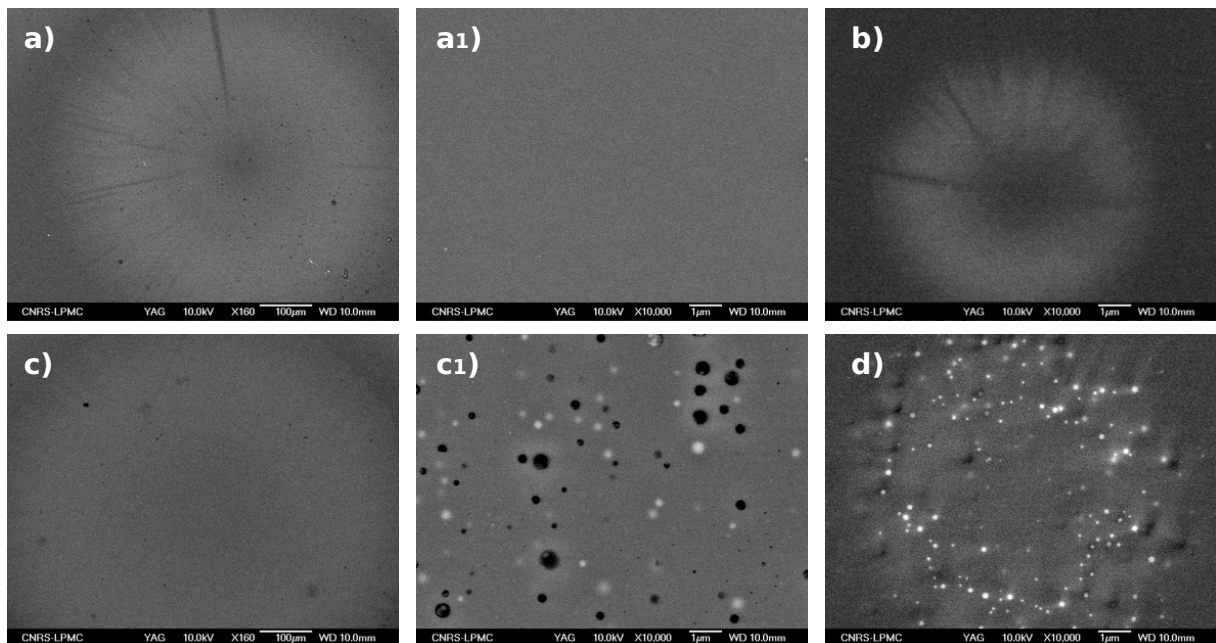


FIGURE 2.22 – Images MEB des préformes dopées avec $0,1 \text{ mol/l}$ de magnésium dans la solution correspondant à G20 a) et a1), avec 1 mol/l correspondant à l'échantillon G22 c) et c1). La colonne centrale correspond aux zooms des cœurs optiques des préformes.

Les images MEB après fibrage sont présentées sur la Figure 2.22, qui représente le cœur optique de G20 (image b)) et celui de G22 (image d)). Elles permettent d'estimer des diamètres de cœur de $7,8 \mu\text{m}$ pour G20 et de $10,2 \mu\text{m}$ pour G22. Ces mesures sont différentes de celles obtenues par les profils d'indice où le diamètre est le même pour les deux fibres et de $8,3 \mu\text{m}$ avec une différence d'indice de $2,8 \cdot 10^{-3}$. Seulement quatre particules sont détectées pour G20 d'une taille moyenne de 90 nm . Concernant G22, des nanoparticules sont toujours observées sur la couronne. La distribution de ces particules (histogramme rouge de la Figure 2.23 a)) est plus fine que pour la préforme avec un écart type de 23 nm et un diamètre moyen de 85 nm lorsqu'elle est ajustée par une gaussienne. La densité de particules est bien supérieure à celle de la préforme. En effet $160 \cdot 10^{10}$ particules/ m^2 sont comptabilisées. La fraction surfacique des nanoparticules ne semble pas évoluer entre la fibre et la préforme puisqu'elle est de 2 % également. Si l'histogramme de la fibre est soustrait à celui de la préforme (représenté sur l'histogramme de la Figure 2.23 b)), une forte apparition de nanoparticules avec un diamètre inférieur à 200 nm est observée. Les particules les plus importantes disparaissent lors de l'étirage (en faible quantité). Il semble qu'il reste suffisamment de magnésium avant l'étirage dans la matrice pour former des particules par rapport à la préforme.

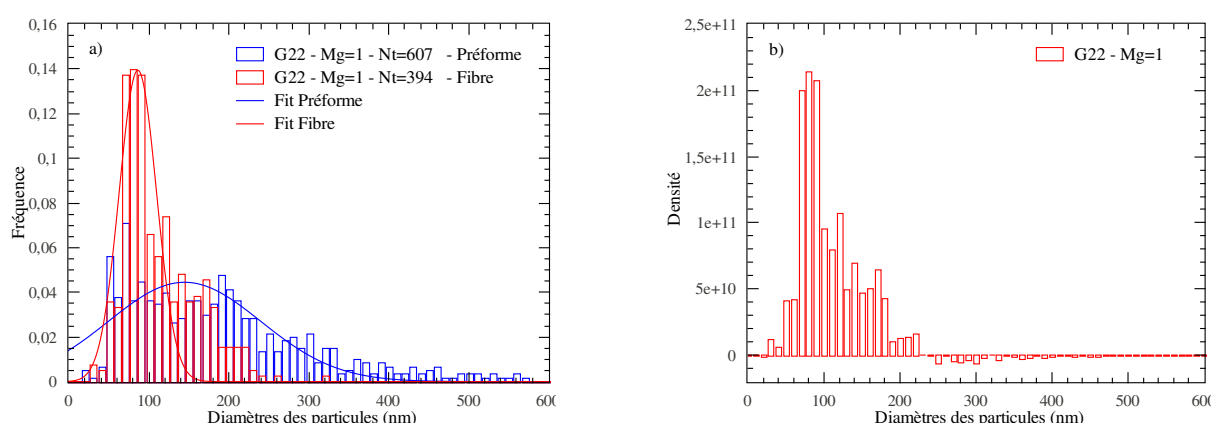


FIGURE 2.23 – a) Histogrammes des distributions de taille et des ajustements de G22 sur la préforme (bleu) et sur la fibre (rouge). b) Histogramme correspondant à l'influence de l'étirage obtenu par la soustraction de l'histogramme de la fibre par celui de la préforme pour l'échantillon G22.

L'observation de l'environnement local de l'erbium par sa fluorescence à 1530 nm à température ambiante est présentée sur la Figure 2.24. Les spectres G20 et G22 sont dissemblables indiquant un environnement différent entre les deux fibres. En effet, le spectre de G20 présente une FWHM de 24 nm , similaire à une fibre silicatée (E24) sans dopage avec une terre alcaline. Tandis que la fibre G22 présente un élargissement de 60 % de la FWHM par rapport à G20. Deux bandes sont observables dans G22 par rapport à G20, une vers 1490 nm et une vers 1600 nm ainsi qu'un pic à 1543 nm est observable. La forme de ce spectre est proche d'un phospho-silicate dopé erbium [23]. De plus un petit déplacement de 3 nm est observé pour le pic principal à 1530 nm entre les deux fibres.

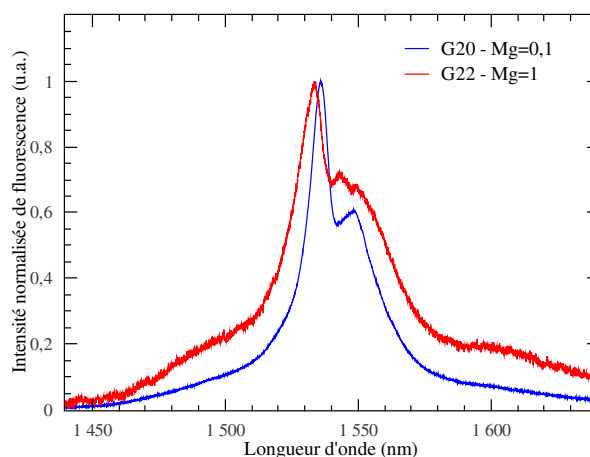


FIGURE 2.24 – Spectres d'émission de fluorescence à 1530 *nm* sous excitation à 980 *nm* des fibres G20 (bleu) et G22 (rouge) sur une longueur de 5 *cm* à température ambiante.

b) Influence de la concentration du magnésium pour une étape de densification importante (7 passes) : série 2

Cette étude est plus approfondie que la précédente où six échantillons sont analysés avec des concentrations en magnésium variant de 0,1 à 1,5 *mol/l* dans la solution de dopage. La même quantité d'erbium que pour la série précédente est ajoutée à la solution de dopage. La puissance de dépôt poreux est légèrement plus faible (1,4), les phases de densification sont plus longues (nombre de passes plus important et gamme de puissance plus grande) que pour la série 1. Les caractéristiques de fabrication sont présentées dans la Table 2.6.

i) Mesures sur les échantillons de préforme

Les images MEB de la Figure 2.25 montrent une évolution des cœurs optiques en fonction de la concentration en magnésium. L'ajout de magnésium augmente la taille du cœur, défini comme étant la zone présentant un indice de réfraction plus important, ou une différence de contraste sur les images MEB. Cependant, les mesures de profils d'indice sont difficiles à obtenir à cause de la présence des nanoparticules. Les aspects des cœurs de I22 a), J14 b) et I25 c) de la Figure 2.25 sont considérés comme proches et similaires aux observations d'autres préformes. Les échantillons J15 d), J08 e) et J12 f) de la Figure 2.25 présentent des disparités par la présence de plusieurs anneaux bien moins contrastés avec une valeur d'environ 0,1 contre 0,3 pour les trois premiers échantillons (cela laisse supposer une composition différente et plus particulièrement une concentration moindre en germanium). Les anneaux centraux ne sont plus visibles ou non circulaires. La préforme J12 (1,5 *mol/l*) présente une fissure circulaire au centre du cœur optique.

Des mesures par ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) réalisées au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (Nancy) permettent d'avoir des informations sur la composition globale des cœurs optiques des six échantillons. De très fortes quantités de silice sont obtenues pour tous les échantillons. Les différentes concentrations en pourcentage molaire en fonction de la concentration en magnésium introduite dans la solution sont présentées dans la Figure 2.26. La concentration de magnésium augmente jusqu'à l'échantillon contenant 0,7 *mol/l*

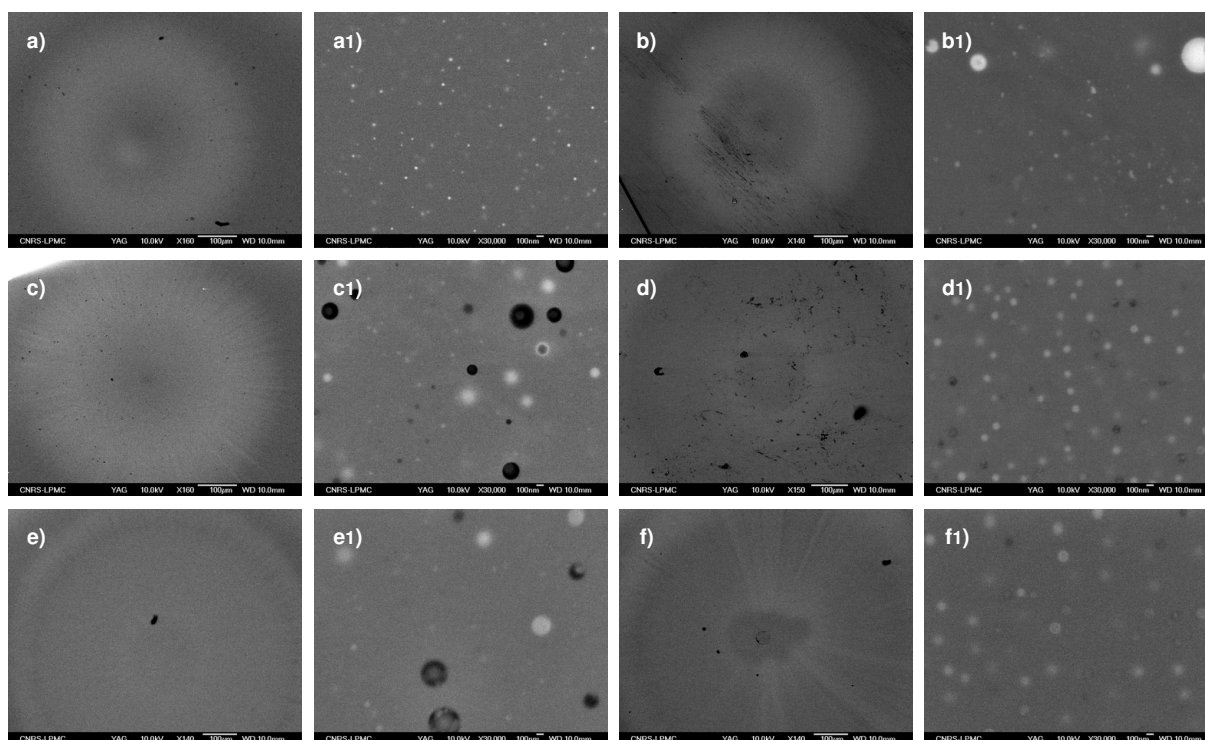


FIGURE 2.25 – Images MEB des préformes I22 dopées avec $0,1 \text{ mol/l}$ de magnésium a) et a1), J14 contenant $0,3 \text{ mol/l}$ de magnésium b) et b1), I25 contenant $0,5 \text{ mol/l}$ de magnésium c) et c1), J15 contenant $0,7 \text{ mol/l}$ de magnésium d) et d1), J08 contenant 1 mol/l de magnésium e) et e1), J12 contenant $1,5 \text{ mol/l}$ de magnésium f) et f1). Les lettres correspondent aux images des cœurs optiques, les lettres suivies du chiffre 1 correspondent à un zoom du cœur optique. Les images des cœurs optiques n'ont pas les mêmes grossissements.

de magnésium dans la solution ; au-delà la concentration incorporée est la même. La concentration en oxyde de phosphore est équivalente jusqu'à l'échantillon I25 ($0,5 \text{ mol/l}$) et légèrement plus faible pour les échantillons suivants. L'échantillon J15 correspondant à $0,7 \text{ mol/l}$ de magnésium a une concentration en phosphore quasiment nulle. Bien qu'aucun problème n'ait été constaté pendant la fabrication de cette préforme, un problème de débit du bulleur de POCl_3 a été constaté pour la fabrication de la préforme suivante (J16). La très faible teneur en P dans J15 pourrait donc être liée à un problème survenu lors de la fabrication. Le résultat inattendu et inexplicable concerne l'évolution de la concentration du germanium avec l'ajout de magnésium. En effet, l'allure de son évolution est inversée par rapport à celle du magnésium. Les concentrations en erbium sont plus faibles pour les échantillons J08 et J12 mais restent très similaires à celles des échantillons précédents.

Afin d'avoir des mesures de composition spatialement résolues, des mesures EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ont été réalisées au CEMEF (Centre de Mise en Forme des Matériaux, Sophia Antipolis) sur l'échantillon I22 contenant $0,1 \text{ mol/l}$ de magnésium et J12 contenant la plus grande quantité de magnésium dans la solution de dopage. Les valeurs mesurées le long d'un diamètre sont présentées sur la Figure 2.27 pour la préforme de I22 a) et pour la préforme de J12 b). Les résultats obtenus par EDS sur I22 sont cohérents avec ceux obtenus par ICP-MS. La concentration moyenne en Ge (vert) est de $1,5 \text{ \% molaire}$, celle du phosphore (rose)

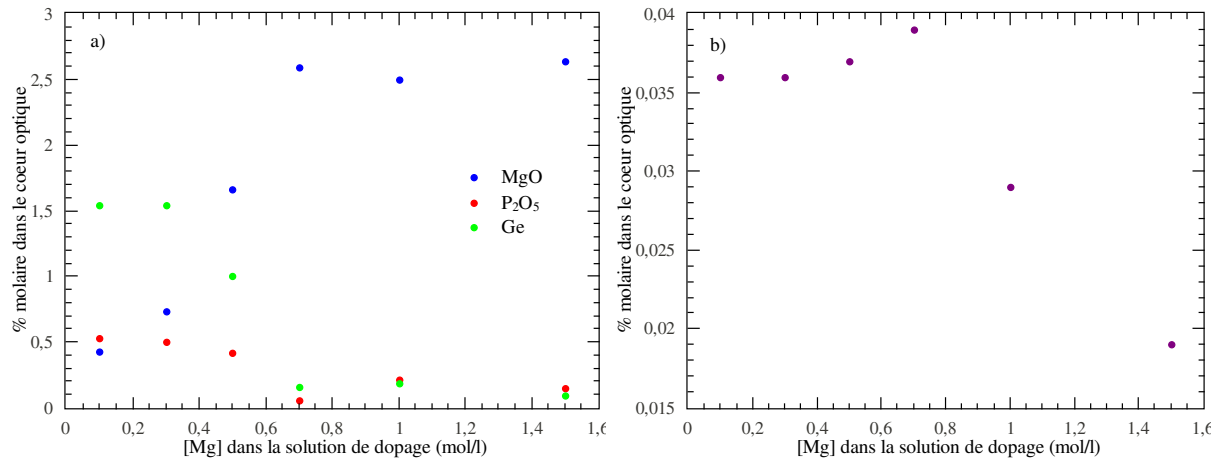


FIGURE 2.26 – Graphique présentant les pourcentages molaires obtenus d’après des mesures par ICP-MS. a) Évolution des pourcentages molaires de MgO (en bleu), de P₂O₅ (en rouge), de Ge (en vert) avec l’augmentation de la concentration en magnésium dans la solution de dopage. b) Évolution du pourcentage molaire de l’erbium avec la concentration de magnésium dans la solution de dopage.

est de 0,4 %molaire et le magnésium est de 0,3 %molaire. Ces concentrations sont en accord avec les précédentes mesures. Concernant l’échantillon J12, la zone centrale non représentée, correspond à la partie centrale de la préforme fissurée. Les mesures donnent une concentration de 18 %massique pour le magnésium, de 4 %massique pour le phosphore. La concentration en germanium est très faible, en dessous du seuil de détection et celle de la silice est de 20 % en masse (elle est de 45 % ailleurs). Pour le reste du cœur optique, les pourcentages molaires sont de 1,5% pour le magnésium, de 0,1 % pour le phosphore et quasiment nul pour le germanium (environ 0,05 %molaire). Les mesures sur le cœur sont en accord avec les mesures par ICP-MS.

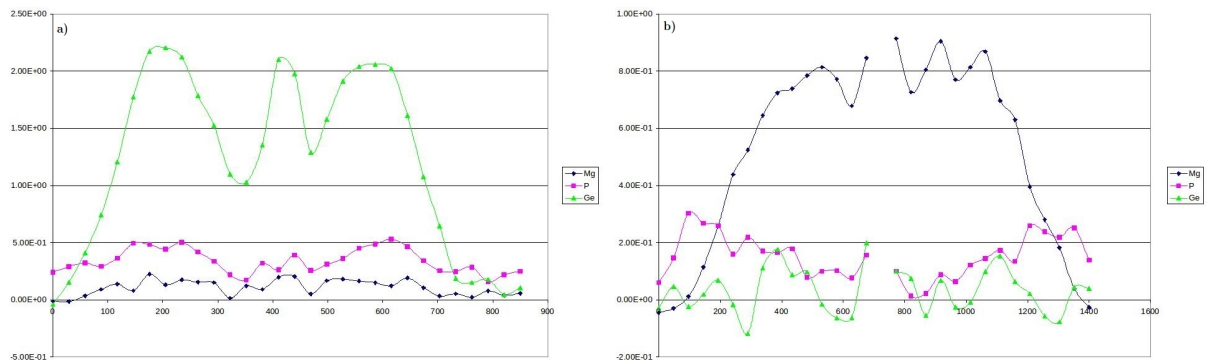


FIGURE 2.27 – Graphique présentant les pourcentages molaires obtenues sur une ligne par EDS pour la préforme I22 a) et J12 b).

Des mesures en thermoluminescence [91] réalisées par M. Benabdesselam (LPMC) ont également été faites afin de déterminer qualitativement la présence de germanium. Pour cela, nous regardons l’intensité d’émission à 250 °C associée à la présence de germanium. Les signaux ont été enregistrés sans filtre a) et avec un filtre à 422 nm b) pour ne récupérer que la fluorescence du germanium. Les irradiations sont identiques pour toutes les mesures (5 minutes, 30 mA, 45 kV). Le germanium est présent dans I22 (0,1 mol/l de magnésium) avec un fort signal. Cependant,

dans le cas de J12, cette même bande d'émission est très peu intense laissant supposer une très faible concentration de germanium. L'ensemble de ces résultats nous permet d'affirmer l'absence de germanium pour de fortes concentrations en magnésium, bien que cet élément soit apporté par phase gazeuse en même quantité dans tous les échantillons. Des analyses sont en cours afin de comprendre ce phénomène.

Tous ces échantillons présentent des nanoparticules (images a1), b1), c1), d1), e1) et f1) de la Figure 2.25). Les nanoparticules pour I22 sont petites et mono-disperses. L'augmentation à 0,3 *mol/l* de magnésium (J14) semble combiner des particules de I22 avec la présence de quelques grosses particules. Les échantillons I25 (0,5 *mol/l* de magnésium) et J08 (1 *mol/l*) présentent des nanoparticules similaires, en accord avec l'échantillon J14 mais avec une densité plus importante de grosses particules. L'échantillon avec 0,7 *mol/l* ne semble pas suivre ces observations. Les nanoparticules présentent dans l'échantillon contenant le plus de magnésium sont homogènes en taille. Les distributions de taille obtenues à partir de la microscopie électronique sont présentées sur la Figure 2.28, les distributions sur les préformes sont en couleurs. Les caractéristiques de ces distributions sont données dans la Table 2.7.

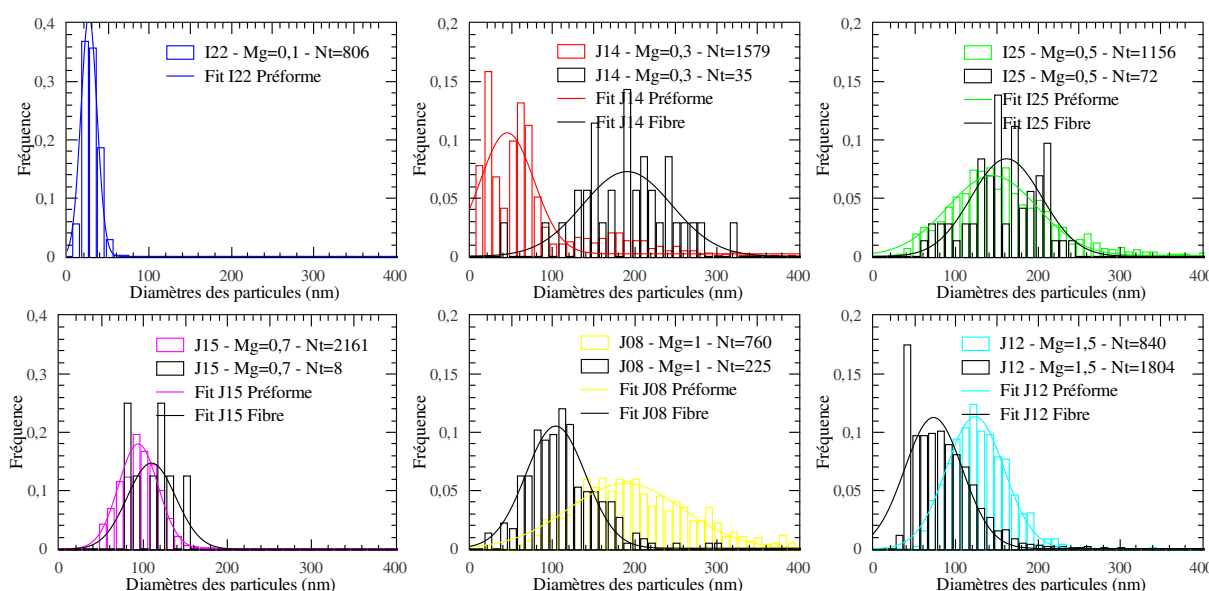


FIGURE 2.28 – Histogrammes des distributions de taille et des ajustements sur les préformes (en couleur) et sur les fibres (en noir) I22 dopée avec 0,1 *mol/l* de magnésium, J14 contenant 0,3 *mol/l* de magnésium, I25 contenant 0,5 *mol/l* de magnésium, J15 contenant 0,7 *mol/l* de magnésium, J08 contenant 1 *mol/l* de magnésium et J12 contenant 1,5 *mol/l* de magnésium dans la solution de dopage.

L'augmentation de la concentration en magnésium décale de manière globale la distribution de taille vers des diamètres plus importants, comme cela avait été observé avec le calcium. Une diminution de la densité de particules avec l'ajout de magnésium peut être observée sur la Figure 2.29.

Echantillon	[Agent nucléant] dans la solution (mol/l)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (parti- cule / m ²)	Fraction surfa- cique (%)
I22	Mg=0,1	30 (10)	485.10 ¹⁰	0,4
J14	Mg=0,3	45 (32)	220.10 ¹⁰	2,2
I25	Mg=0,5	145 (55)	162.10 ¹⁰	4,06
J15	Mg=0,7	95 (23)	305.10 ¹⁰	2,6
J08	Mg=1	190 (70)	106.10 ¹⁰	4,1
J12	Mg=1,5	125 (35)	120.10 ¹⁰	1,7

TABLE 2.7 – Caractéristiques des ajustements des distributions de tailles obtenues sur les préformes pour différentes concentrations en magnésium dans la solution.

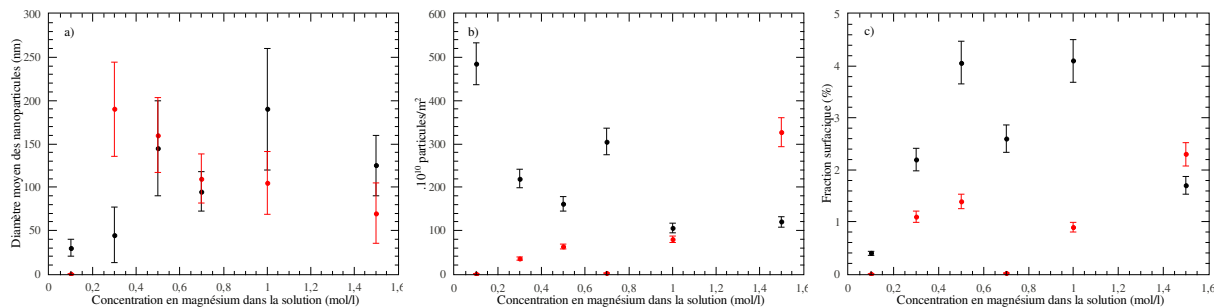


FIGURE 2.29 – Évolutions des caractéristiques des nanoparticules en fonction de la concentration en magnésium dans la solution : diamètre moyen a), densité b) et fraction surfacique c). Les cercles noirs sont les mesures réalisées sur les préformes, les cercles rouges ceux des fibres.

ii) Mesures sur les échantillons de fibre

Les images MEB des fibres I22, J14 et I25 (Figure 2.30 a), b) et c)) sont cohérentes avec les observations faites sur les préformes. Aucune particule n'est observée dans l'échantillon de fibre I22. Les différents anneaux observés sur la préforme J15 sont également observés dans la fibre. En revanche, les nanoparticules, qui étaient présentes sur toute la préforme ne le sont plus que sur le petit anneau clair central de la fibre. La fibre J08 présente plusieurs anneaux contenant des particules. La fibre J12 présente le plus de différence avec la préforme qui avait un cœur hétérogène. Le cœur de la fibre est homogène avec la présence de particules sur tout le cœur optique.

Les histogrammes (en noir) réalisés sur les fibres optiques sont différents de ceux des préformes comme le montre la Figure 2.28. Ils sont comparés à ceux obtenus par la soustraction de la distribution de la fibre par la préforme présentés sur la Figure 2.31. Les caractéristiques des ajustements des histogrammes sont référencées dans la Table 2.8.

L'étirage fait disparaître les particules de I22. La distribution de J14 est décalée vers les plus grands diamètres, correspondant à la disparition d'un grand nombre de particules de toutes tailles mais plus particulièrement celles dont le diamètre est inférieur à 100 nm. Les deux histogrammes de I25 sont semblables. La densité est fortement diminuée avec une disparition des particules de toutes tailles. Les histogrammes de J15 sont eux aussi similaires. Cependant, comme vu sur

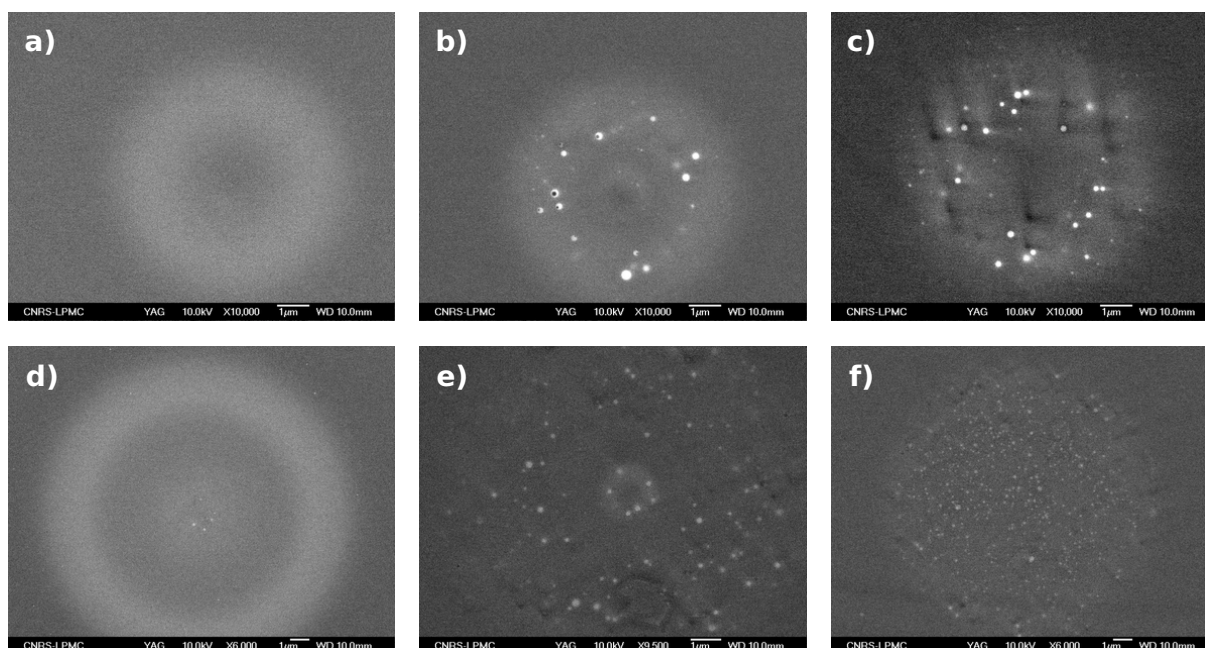


FIGURE 2.30 – Images MEB des fibres I22 dopée avec $0,1 \text{ mol/l}$ de magnésium a), J14 contenant $0,3 \text{ mol/l}$ de magnésium b), I25 contenant $0,5 \text{ mol/l}$ de magnésium c), J15 contenant $0,7 \text{ mol/l}$ de magnésium d), J08 contenant 1 mol/l de magnésium e), J12 contenant $1,5 \text{ mol/l}$ de magnésium f). Les images des cœurs optiques n'ont pas les mêmes grossissements.

Echantillon	[Agent nucléant] dans la solution (mol/l)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (parti- cule / m^2)	Fraction surfa- cique (%)
I22	Mg=0,1	-	-	-
J14	Mg=0,3	190 (54)	$35 \cdot 10^{10}$	1,1
I25	Mg=0,5	160 (43)	$63 \cdot 10^{10}$	1,4
J15	Mg=0,7	110 (28)	$1,5 \cdot 10^{10}$	0,02
J08	Mg=1	105 (36)	$80 \cdot 10^{10}$	0,9
J12	Mg=1,5	70 (35)	$327 \cdot 10^{10}$	2,3

TABLE 2.8 – Caractéristiques des ajustements des distributions de taille obtenues sur les fibres pour différentes concentrations en magnésium dans la solution.

l'image MEB (Figure 2.30 d)), les particules ne sont présentes que sur l'anneau central limitant fortement leur nombre. En effet, la densité est très fortement inférieure à celle de la préforme. Les échantillons J08 et J12 présentent des histogrammes de fibres décalés à des diamètres plus petits par rapport aux préformes. Dans les deux cas, cela est dû à l'apparition de particules de petits diamètres (inférieurs à 120 nm) et à la disparition des nanoparticules ayant un diamètre supérieur à 120 nm . Les densités restent inférieures dans les fibres par rapport aux préformes. A l'inverse des caractéristiques de préformes, l'ajout de magnésium semble diminuer le diamètre moyen des nanoparticules et augmenter leur densité (Figure 2.29).

Les mesures de fluorescence de la Figure 2.32 a) montrent deux types de spectres avec un décalage de 2 nm observé au maximum d'intensité entre les deux spectres. Le premier correspond à I22 similaire à un spectre d'une fibre de silice dopée germanium/phosphore. Les cinq

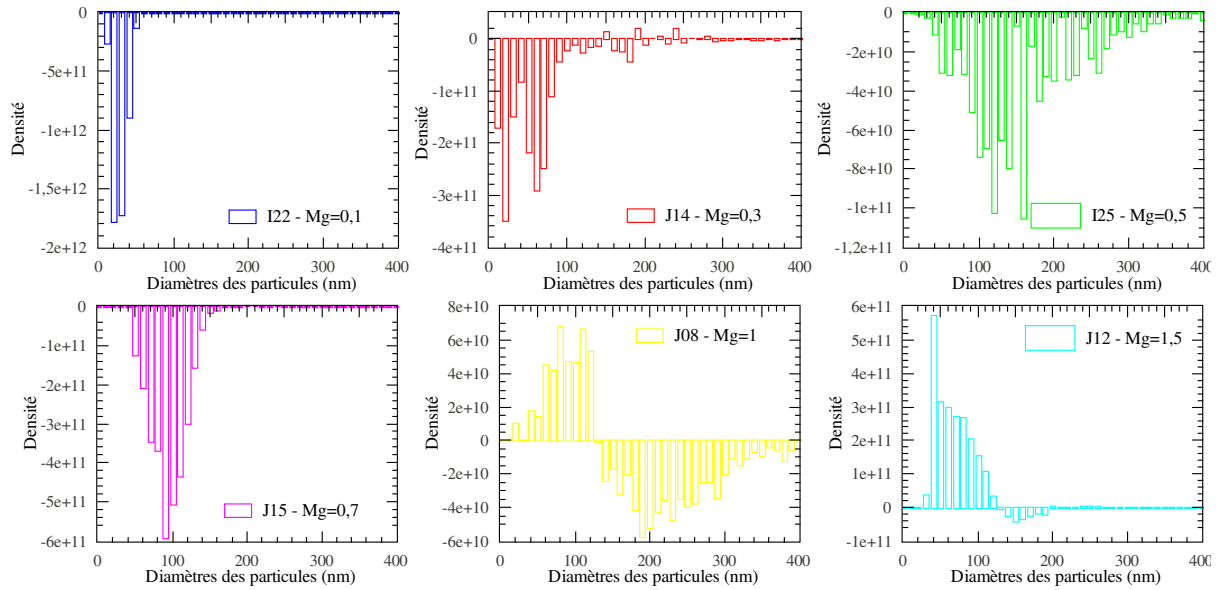


FIGURE 2.31 – Histogrammes correspondant à l'influence de l'étrirage obtenu par la soustraction de l'histogramme de la fibre par celui de la préforme pour I22 dopée avec 0,1 *mol/l* de magnésium, J14 contenant 0,3 *mol/l* de magnésium, I25 contenant 0,5 *mol/l* de magnésium, J15 contenant 0,7 *mol/l* de magnésium, J08 contenant 1 *mol/l* de magnésium et J12 contenant 1,5 *mol/l* de magnésium.

autres fibres présentent une même allure de spectre avec un élargissement moyen de 77 % de la FWHM par rapport à I22. Ces deux allures sont considérées comme étant attribuées à deux environnements locaux différents de l'erbium. Un environnement silicaté est obtenu pour I22 et un environnement de type phosphaté pour les autres dû à la présence de bande autour de 1560 *nm* et d'une possible bande à 1500 *nm* (observable pour I25 et J08). La FWHM pour un silicate ou un silicate de phosphate est de l'ordre de 23 *nm*. Ici elle est au minimum de 35 *nm* (J15) et au maximum de 49 *nm* pour J08. Les premières études sous-entendaient que l'erbium était localisé dans les nanoparticules. Hors J15 ne présente que quelques particules favorisant un environnement phospho-magnésium autour de l'erbium sans la création de particules (observable en MEB). En effet, la même largeur de FWHM (44 *nm*) est retrouvée pour des silicates de magnésium [92].

Les durées de vie de ces six émissions présentent également deux allures avec I22 d'un côté et de l'autre les cinq autres échantillons. Ces déclins sont ajustés par une exponentielle (avec une constante sauf pour I22). L'ajustement de I22 permet de déterminer un temps de vie de 12 *ms*, valeur en accord avec celle d'un environnement silicaté. Les valeurs des ajustements des déclins suivants sont inférieures et autour de 10 *ms* (équivalent à un alumino-phospho-silicaté). Plus précisément, ils sont de 10,56 *ms* pour J14, 8,86 *ms* pour I25, 9,81 *ms* pour J15, 8,06 *ms* pour J08 et 9,9 *ms* pour J12.

Les mesures de pertes sont difficilement réalisables pour certaines fibres à cause de la présence des nanoparticules. Les spectres sont présentés sur la Figure 2.33. L'échantillon I22 ne possédant pas de nanoparticules permet d'obtenir de très faible pertes de l'ordre de 0,02 *dB/m* à 1200 *nm*.

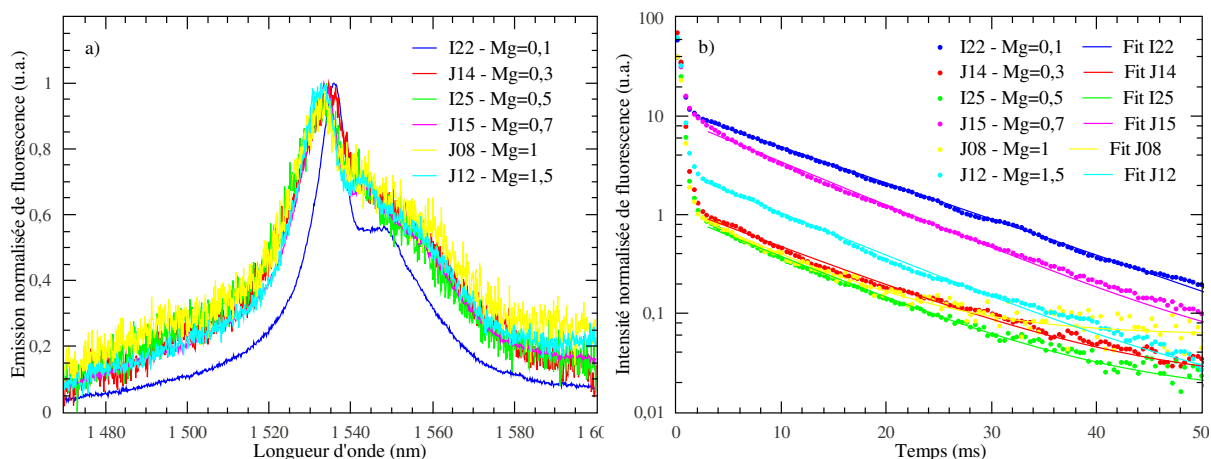


FIGURE 2.32 – a) Émissions de fluorescence à 1530 nm après excitation à 980 nm à température ambiante en fonction de la concentration en magnésium dans la solution de dopage. b) Durée de vie de la fluorescence à 1530 nm avec leurs ajustements en fonction de la concentration en magnésium dans la solution de dopage.

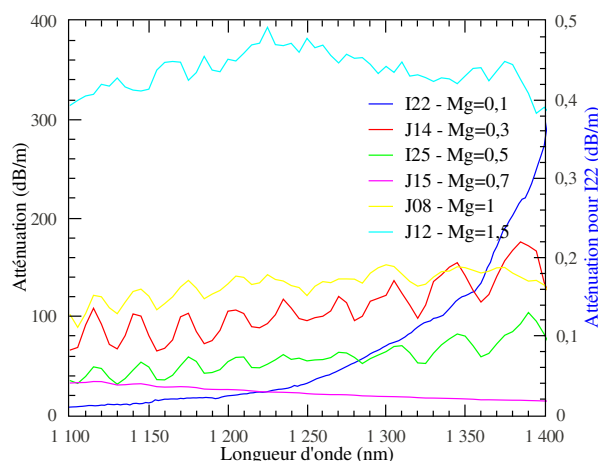


FIGURE 2.33 – Spectres des pertes optiques sur la gamme 1100 nm à 1400 nm en fonction de la concentration en magnésium dans la solution.

Les échantillons J12, J08, J14 et I25 ont une émission modifiée mais présentent des pertes très importantes, supérieures à 40 dB/m . Les pertes de J15 sont inférieures à 40 dB/m . Cette fibre est alors intéressante puisqu'elle présente également des propriétés spectroscopiques modifiées.

Des mesures en RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) ont été réalisées au Laboratoire des Solides Irradiés (Palaiseau) sur ces six échantillons de préformes afin de détecter d'éventuelles différences entre les sites occupés par l'erbium. Les mesures sont réalisées à 4K avec une puissance micro-onde de 2 mW . Les spectres sont très bruités à cause de la faible concentration en erbium. Mais une bande reste observable. La forte largeur de ces bandes est interprétée comme la présence d'un milieu amorphe autour de l'erbium. Les spectres sont présentés sur la Figure 2.34 a). Chaque spectre est décalé suivant l'axe des ordonnées afin de pouvoir observer le décalage de la bande. Dans un échantillon nous servant de référence réalisé au LSI par Nadège Ollier, le signal RPE est présenté sur la Figure 2.34 b).

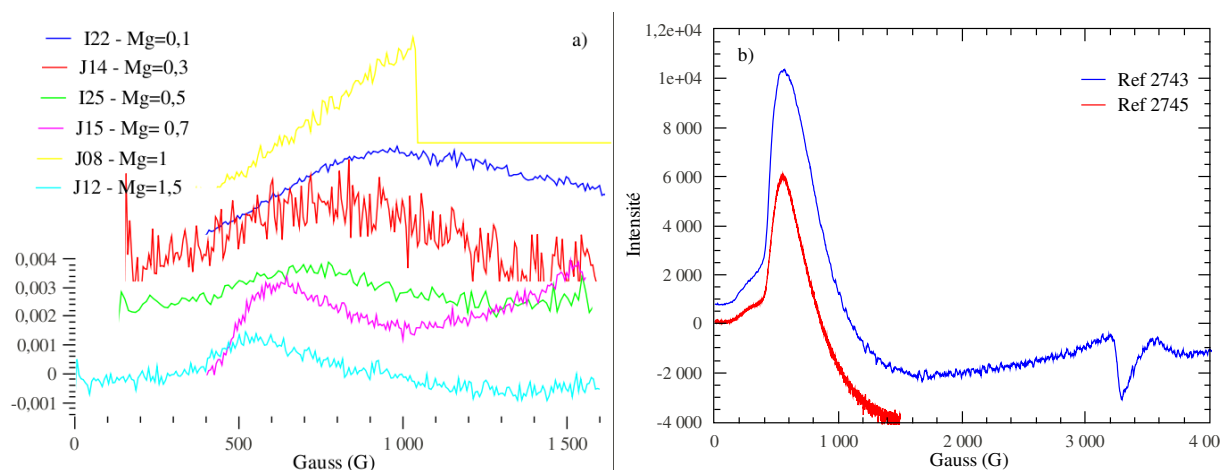


FIGURE 2.34 – a) Évolution des spectres RPE en fonction de la concentration en magnésium dans la solution, avec un décalage suivant l’axe des ordonnées. b) Spectre RPE obtenu sur des échantillons de phosphate de sodium et de magnésium (Ref 2743 : 0,66 P_2O_5 - 22 Na_2O - 11,1 MgO , Ref 2745 : 45,4 P_2O_5 - 36,4 Na_2O - 18,2 MgO)

Nom	Concentration Mg	Position (G) / écart type de la raie RPE
I22	0.1	828 / 433
J14	0.3	723 / 297
I25	0.5	660 / 235
J15	0.7	575 / 183
J08	1	impossible
J12	1.5	567 / 150

TABLE 2.9 – Caractéristiques des ajustements sur la bande RPE pour les différentes concentrations en magnésium.

Ces deux échantillons correspondent à des phosphates de sodium et de magnésium, l’échantillon Ref2743 a une concentration de P_2O_5 plus importante que pour l’échantillon Ref2743. Une bande à 580 G est observée pour ces deux références. Concernant nos échantillons, une bande est observée pour tous les échantillons sauf pour J08. Le maximum de cette bande semble se déplacer vers des valeurs plus faibles avec l’augmentation de la concentration en magnésium dans la solution. Les abscisses des bandes sont reportées dans la Table 2.9. L’augmentation de la concentration en magnésium dans la solution diminue la valeur de la bande qui se rapproche ainsi des échantillons de référence laissant supposer que l’environnement est plus proche d’un phosphate de magnésium. Contrairement aux spectres d’émissions qui évoluent d’un coup, les spectres RPE évoluent progressivement.

L’influence de la concentration en magnésium dans la solution est analysée suivant deux séries pour des conditions de fabrication différentes. Le dépôt est supposé équivalent, la différence est surtout sur l’échelle de température, plus importante pour la série 2. Une concentration de 0,1 mol/l permet de distinguer une séparation de phase seulement dans les préformes, avec de particules de petits diamètres. Dans le cas du calcium, la concentration

limite était de $0,01 \text{ mol/l}$. Ici il semblerait que $0,1 \text{ mol/l}$ de magnésium dans la solution de dopage soit la limite pour la détection de la séparation de phase.

Nous avons pu constater que la concentration de phosphore est faible et approximativement constante dans la série 2. La concentration en magnésium augmente jusqu'à saturer, celle du germanium ayant un comportement inverse. Cette observation n'est à ce jour pas comprise. **L'ajout de magnésium tend à augmenter le diamètre des nanoparticules et à diminuer leur densité dans la préforme.** L'inverse se produit après l'étirage. Ce comportement est similaire à celui observé dans l'étude précédente sur l'influence de la concentration du calcium.

L'environnement local de l'erbium est différent en fonction de la concentration en magnésium. Ceci est confirmé par une fluorescence différente, supposant un environnement silicaté dans le cas d'une concentration de $0,1 \text{ mol/l}$ de magnésium et d'un environnement de phosphate de magnésium par la présence de bandes à 1500 nm et 1560 nm [23] et par une FWHM importante pouvant être reliée à la signature du magnésium [92]. Des mesures préliminaires en RPE montrent également des modifications d'environnement par le déplacement de la bande de l'erbium. L'environnement de l'erbium tend à être amorphe : absence de pics dans l'émission de fluorescence et largeur à mi-hauteur de la bande RPE très importante.

En comparant G20 et I22 ($0,1 \text{ mol/l}$ de magnésium dans la solution), on remarque que la puissance du chalumeau du dépôt poreux plus faible et une phase de densification plus longue semblent induire des particules légèrement plus grosses mais de densité plus faible. Lors de l'étirage, les nanoparticules disparaissent. En comparant G22 et J08 (1 mol/l), le diamètre et la densité sont plus faibles pour G22 dans la préforme. Après l'étirage, le diamètre reste légèrement plus faible pour G22, mais une forte augmentation de la densité est observée contrairement à J08.

2.2 Influence de la concentration en phosphore

Après avoir analysé l'influence de l'agent nucléant, les débits du flux de phosphore pour la réalisation des cœurs sont modifiés afin d'en voir l'influence sur les nanoparticules. Pour cela, deux séries sont réalisées. La première est composée des échantillons E25 et E29 qui contiennent du germanium dans le cœur optique (flux égal dans les deux échantillons), la seconde série n'en possède pas. Ces quatre échantillons sont dopés avec $0,1 \text{ mol/l}$ de calcium et avec $0,01 \text{ mol/l}$ d'erbium (sauf pour l'échantillon E29 qui ne possède pas d'erbium). Les flux de phosphore pour la réalisation de la gaine optique ne sont pas modifiés. Les caractéristiques de fabrication des échantillons sont présentées dans la Table 2.10.

	Nom de l'échantillon	Flux du phosphore (cc O_2/min)	Puissance dépôt	Densification (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)	Rétreint (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)
Série 1	E25	40	1,4	8*1,3/3	6*3,5/4
	E29	0	1,5	9*1,3/3	6*3,5/4
Série 2	H15	20	1,5	6*1,5/2,3	6*3,5/4,7
	H16	0	1,5	6*1,5/2,6	7*3,5/4,7

TABLE 2.10 – Paramètres de fabrication pour l'étude de l'influence du phosphore.

2.2.1 Influence du phosphore avec la présence de germanium dans le cœur optique : série 1

Les images des préformes par MEB de E25 et E29 (Figure 2.35) montrent des cœurs similaires avec un même contraste de 0,3. Le cœur optique de l'échantillon E29 est un peu plus important avec un diamètre de $685 \mu m$ contre $610 \mu m$ pour E25 malgré l'absence de phosphore. L'échantillon E25, contenant du phosphore dans le cœur, présente des nanoparticules exclusivement dans le cœur (couronne claire de l'image a) de la Figure 2.35). Pour la préforme E29, les nanoparticules sont localisées dans la gaine (en dehors de la couronne claire) dans la zone où il y a du phosphore.

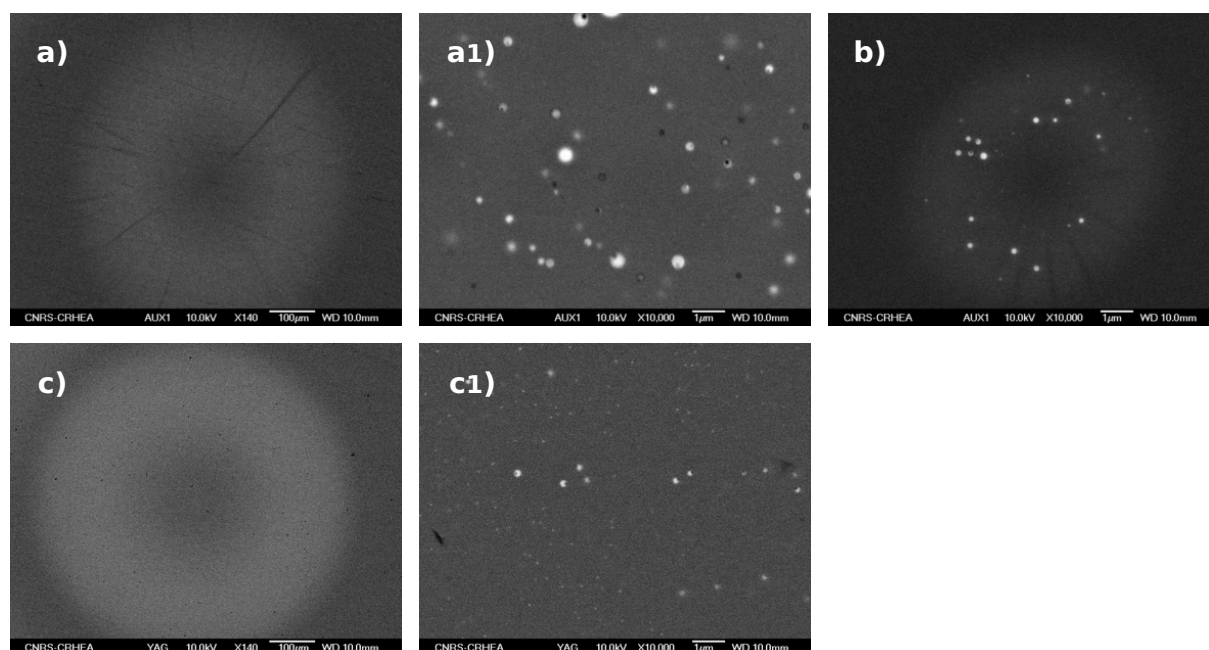


FIGURE 2.35 – Images MEB des préformes E25 avec un débit de phosphore de $40 cc O_2/min$ a) et a1), E29 sans phosphore c et c1) (image dans la gaine). La colonne centrale correspond aux zooms des cœurs optiques des préformes. Images MEB des fibres E25 b) .

La Figure 2.36 a) représente les histogrammes réalisés sur les images MEB des préformes. Les ajustements par des gaussiennes donnent un diamètre moyen de $185 nm$ (écart type de $120 nm$) pour E25 contre $85 nm$ (écart type de $50 nm$) pour E29. La densité de E29 est plus importante avec 40.10^{10} particules/ m^2 alors que pour E25 elle est deux fois moindre avec 20.10^{10} particules/ m^2 . La fraction surfacique reste supérieure pour l'échantillon E25 contenant du phos-

phore avec 1 % contre 0,3 % pour E29 (Table 2.11). La présence du phosphore dans le cœur optique permet ainsi la création des nanoparticules dans le cœur optique. Lorsque celui-ci est absent, le calcium diffuse jusqu'à la gaine où le phosphore est présent. Si celui-ci n'est pas présent lors du dépôt du cœur, le calcium diffuse dans la gaine, réagit avec le phosphore et forme des nanoparticules.

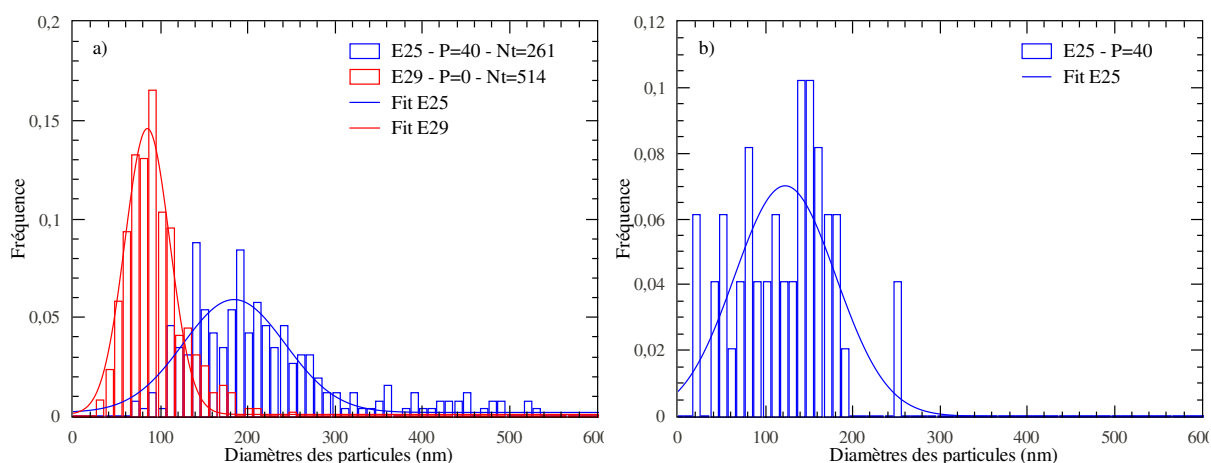


FIGURE 2.36 – Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements pour les différents flux de phosphore dans le cœur optique, sur les préformes a) et sur les fibres optiques b).

Échan.	Flux du phosphore (cc O_2/min)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
E25	40	185 (120)	20.10^{10}	1	120 (115)	43.10^{10}	0,6
E29	0	85 (50)	40.10^{10}	0,3	-	-	-

TABLE 2.11 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des préformes et des fibres pour différents flux de phosphore dans le cœur optique en présence de germanium.

Les mesures EDX présentées sur la Figure 2.37 ne montrent que la présence de silice dans la gaine. Les cœurs sont composés de silice, de germanium et pour l'échantillon E25 du phosphore. Les compositions des nanoparticules présentent un environnement phosphaté. Dans le cas de E25, la concentration en phosphore est importante et un pic d'erbium est très clairement observé. Pour la préforme E29, le pic de phosphore est très faible (du phosphore est présent dans la gaine).

Les images MEB des fibres E25 b) de la Figure 2.35 montrent la présence de particules dans la couronne claire correspondant au cœur optique. L'ajustement donne un diamètre moyen de 120 nm (écart type de 115 nm). Une densité plus importante que dans la préforme est obtenue avec 43.10^{10} particules/m² ; toutefois, la fraction surfacique reste inférieure à celle de la préforme avec 0,6 %. Une très forte apparition de nanoparticules est observée dans l'échantillon E25 (histogramme bleu de la Figure 2.38) avec des diamètres inférieurs à 200 nm, les particules supérieures disparaissent lors de l'étirage. L'échantillon D29 n'a pu être à l'heure actuelle analysé au MEB.

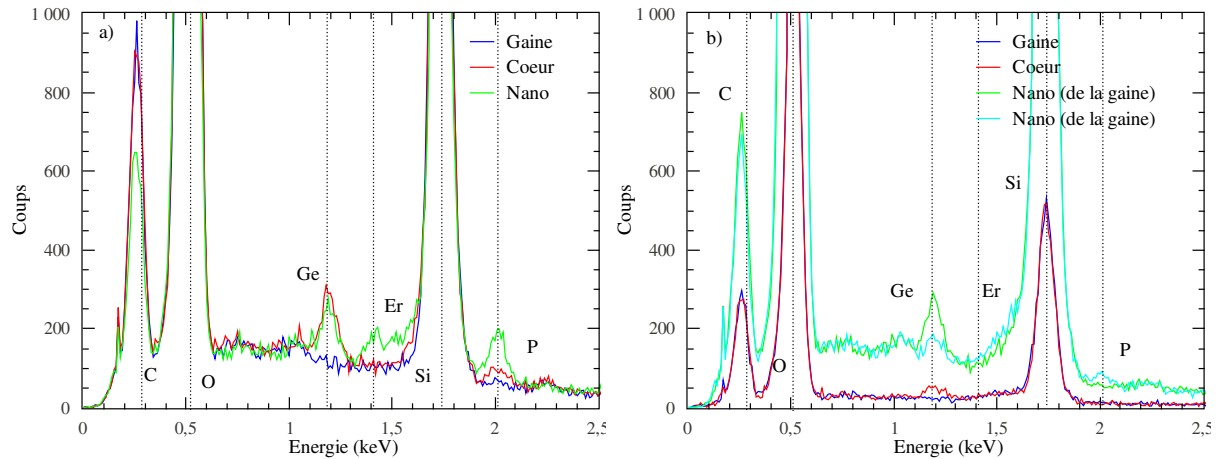


FIGURE 2.37 – a) Spectres EDX dans la gaine (bleu), le cœur optique (rouge) et sur une nanoparticule (vert) d'environ 200 nm de l'échantillon E25. b) Spectres EDX dans la gaine (bleu), le cœur optique (rouge) et sur une nanoparticule (vert) de 100 nm de l'échantillon E29.

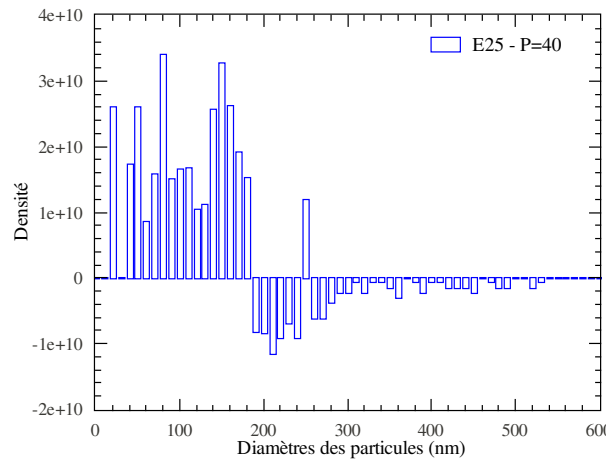


FIGURE 2.38 – Histogramme correspondant à l'influence de l'étréage obtenu par la soustraction de l'histogramme de la fibre par celui de la préforme pour l'échantillon E25 avec du phosphore (bleu).

2.2.2 Influence du phosphore sans la présence de germanium dans le cœur optique : série 2

i) Mesures sur les échantillons de préforme

Dans cette série, le dépôt poreux n'est composé que de silice pour H16, de silice et de phosphore pour H15. Leurs gaines restent constituées de silice et de phosphore. L'absence de germanium rend la distinction du cœur optique difficile. Il reste détectable grâce aux nanoparticules comme observé sur les images a) et c) de la Figure 2.39. Le diamètre du cœur pour H15 est estimé avec l'image MEB à 430 μm , mesure cohérente avec celle obtenue par le profil d'indice. Le diamètre du cœur pour H16 obtenu par le profil d'indice est de 960 μm . Selon l'image MEB, si le diamètre du cœur est défini comme allant jusqu'à l'anneau formé par les particules, il est de 885 μm . La série 1 a montré que lorsqu'il n'y avait pas de phosphore dans le cœur, les particules

se trouvaient dans la gaine. La limitation du cœur peut alors être très incertaine dans ce cas-ci puisqu'il n'y a pas de germanium pour délimiter le cœur de la gaine. De plus, le cœur étant de taille très importante par rapport à tous les autres échantillons, alors qu'il n'y a ni germanium ni phosphore, cela peut laisser supposer que l'anneau correspond à la limite de la gaine optique et non du cœur optique. Si tel est le cas, le diamètre du cœur est alors estimé à $600\text{ }\mu\text{m}$, cette valeur est bien plus en accord avec les diamètres précédents.

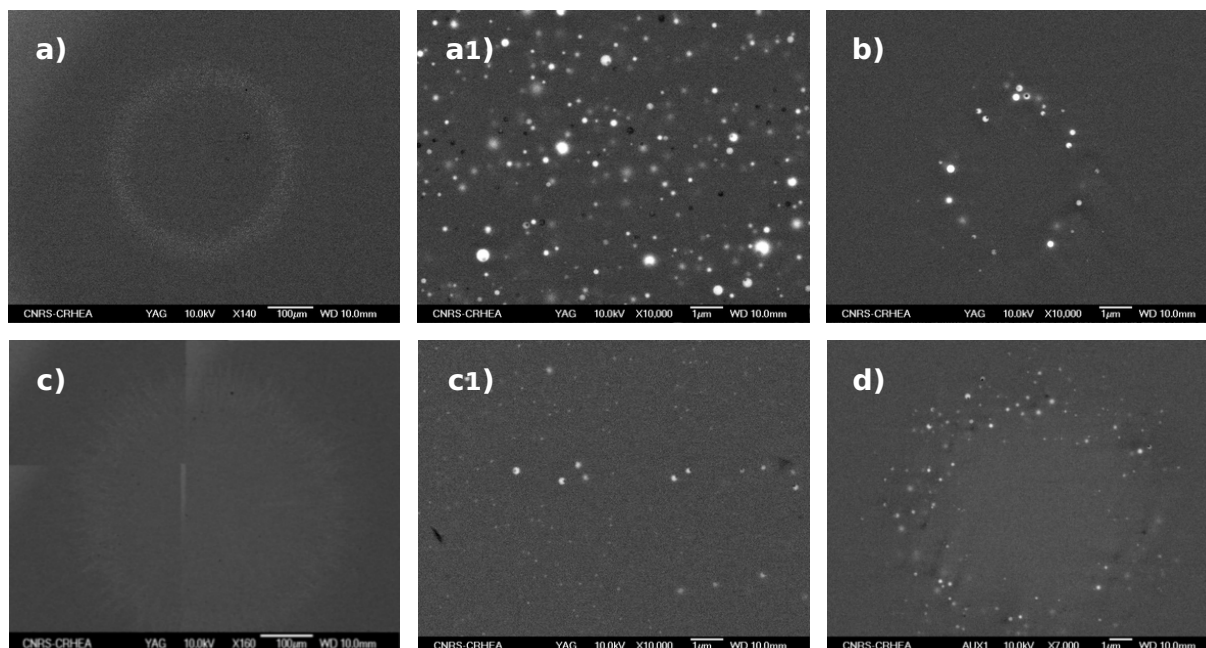


FIGURE 2.39 – Images MEB des préformes H15 avec un débit de phosphore de $20\text{cc O}_2/\text{min}$ a) et a1), H16 sans phosphore c) et c1). La colonne centrale correspond aux zooms des cœurs optiques des préformes. Images MEB des fibres H15 b) et de H16 d).

Les nanoparticules pour H15 que l'on voit sur l'image a1) de la Figure 2.39 ne sont présentes que dans la couronne plus claire sur la Figure 2.39 a) avec néanmoins une possibilité de leur présence dans la gaine (avec un petit diamètre). Dans l'échantillon H16 (Figure 2.40 c)), les nanoparticules sont observées dans tout le cœur, sur l'anneau clair les particules sont plus grosses. Les distributions de tailles sont présentées sur la Figure 2.40 a). Les deux histogrammes sont analogues. Dans le cas de l'échantillon H15 avec un flux de phosphore à $20\text{cc O}_2/\text{min}$, l'histogramme est ajusté avec une gaussienne centrée à 80 nm (écart type de 40 nm) avec une densité de 52.10^{10} particules/ m^2 représentant $0,7\%$ de la surface du cœur optique. L'ajustement pour H16 est également centré sur 80 nm (écart type de 23 nm). La densité est toutefois plus importante avec 180.10^{10} particules/ m^2 représentant $1,7\%$ de la surface du cœur. La limite du cœur est plus compliquée à déterminer dans l'échantillon H16, soit il est considéré jusqu'à l'anneau (présentant les particules les plus importantes) (diamètre de $600\text{ }\mu\text{m}$), soit après l'anneau (diamètre de $885\text{ }\mu\text{m}$). Des distributions de taille sont réalisées sur ces deux zones séparées et présentées sur la Figure 2.40 b). L'ajustement des nanoparticules présentes à l'intérieur de l'anneau est centré sur 75 nm , la densité est importante avec 255.10^{10} particules/ m^2 représentant $1,7\%$ de la surface. Les nanoparticules de l'anneau sont plus grosses avec un diamètre moyen de 120 nm . La densité est néanmoins plus faible que pour la partie centrale avec 78.10^{10} particules/ m^2 ; malgré cela, la

fraction surfacique est la même avec 1,6 %. Toutes ces caractéristiques sont présentées dans la Table 2.12.

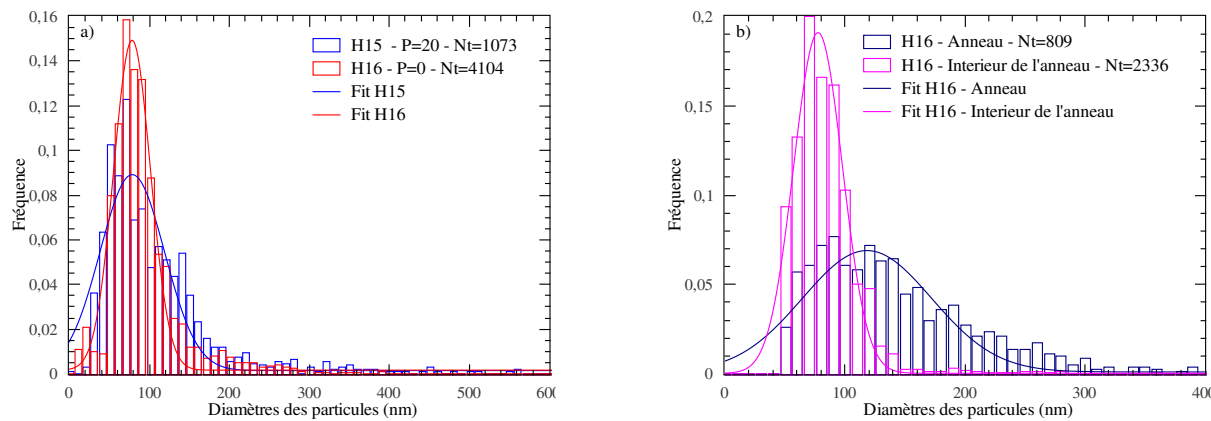


FIGURE 2.40 – a) Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements pour les différents flux de phosphore dans le cœur optique, sur les préformes H15 (bleu) et H16 (rouge). b) Histogrammes de distributions sur l’anneau et à l’intérieur de l’anneau de la préforme H16.

Échan.	Flux du phosphore (cc O ₂ /min)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
H15	20	80 (40)	52.10 ¹⁰	0,7
H16	0	cœur : 75 (20), couronne : 120 (50), ensemble : 80 (23)	cœur : 255.10 ¹⁰ , cou- ronne : 78.10 ¹⁰ , en- semble : 180.10 ¹⁰	cœur : 1,7, couronne : 1,6, ensemble : 1,7

TABLE 2.12 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des préformes pour différents flux de phosphore dans le cœur optique en l’absence de germanium.

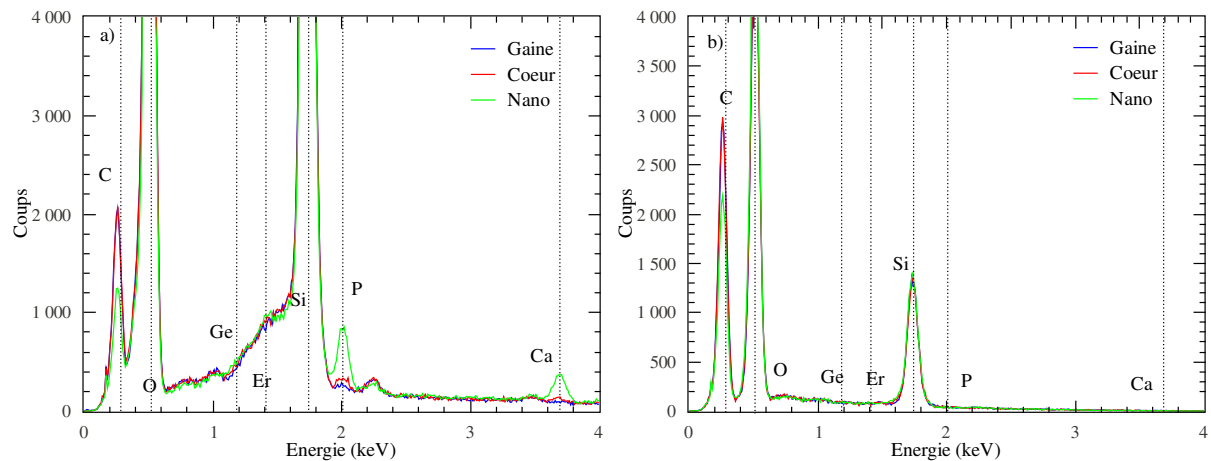


FIGURE 2.41 – a) Spectres EDX dans la gaine (bleu), le cœur optique (rouge) et sur une nano-particule (vert) d’environ 100 nm de l’échantillon H15. b) Spectres EDX dans la gaine (bleu), le cœur optique (rouge) et sur une nanoparticule (vert) de 100 nm de l’échantillon H16.

Les mesures EDX (Figure 2.41) permettent de voir l’absence de germanium où normale-ment un pic apparaît lorsque la mesure est réalisée sur le cœur optique de la préforme. Dans l’échantillon H15 (spectre a) de la Figure 2.41), nous constatons la présence de phosphore dans le

cœur optique et également dans les nanoparticules (en quantité plus importante), dans lesquelles du calcium est également observé. Dans la préforme H16, aucune signature du phosphore n'est observée, seule l'émission X de la silice est observée dans chacune des zones sondées.

ii) Mesures sur les échantillons de fibre

Les images MEB des fibres H15 et H16 sont montrées sur la Figure 2.39 b) et d). Des nanoparticules sont seulement détectées sur les couronnes. Le problème de la délimitation du cœur optique est là aussi délicat. Si nous considérons l'anneau comme étant la limite du cœur, le diamètre pour H15 est de $5,2 \mu\text{m}$ et de $12 \mu\text{m}$ pour H16 (le diamètre intérieur est lui de $7,3 \mu\text{m}$).

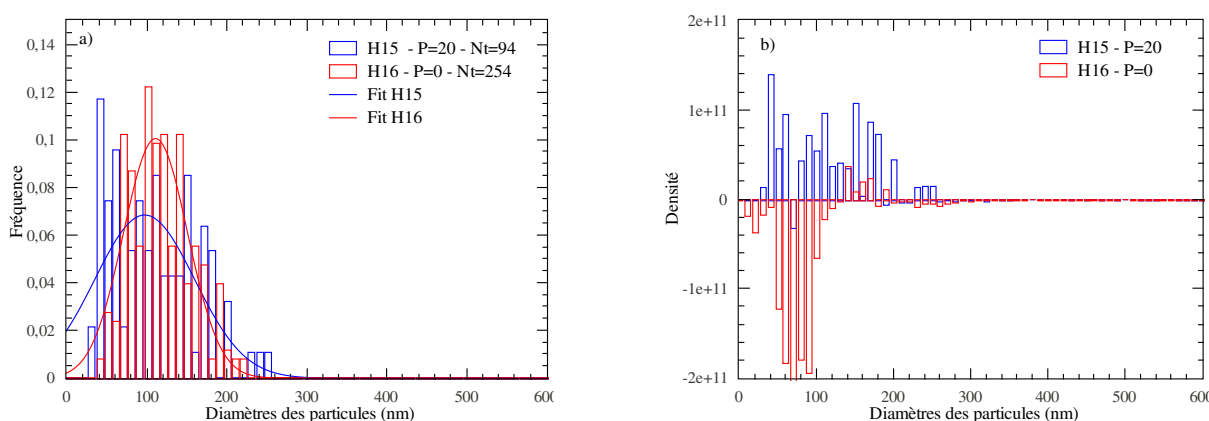


FIGURE 2.42 – a) Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements pour les différents flux de phosphore dans le cœur optique, sur les fibres H15 (bleu) et H16 (rouge). b) Histogramme correspondant à l'influence de l'étréage obtenu par la soustraction de l'histogramme de la fibre par celui de la préforme pour l'échantillon H15 avec un flux phosphore dans le cœur (bleu) et H16 sans phosphore (rouge).

Les distributions de taille sur les deux fibres sont exposées sur la Figure 2.42 a). Elles semblent très similaires. L'ajustement pour l'échantillon avec du phosphore (H15) est centré sur 100 nm (écart type de 62 nm) et sur 110 nm (écart type de 40 nm) pour l'échantillon sans phosphore (H16). La différence est essentiellement sur le nombre de particules. Contrairement aux préformes, la densité est plus importante pour H15 avec $150 \cdot 10^{10}$ particules/m² à l'encontre de H16 avec une densité de $75 \cdot 10^{10}$ particules/m². La fraction surfacique de H15 est de 1,8 % et de 0,9 % pour H16 (Table 2.13). L'influence de l'étréage est constatée avec l'histogramme b) de la Figure 2.42. L'échantillon H15 (histogramme bleu) contenant du phosphore permet la formation de nouvelles particules lors de l'étréage. L'échantillon H16 perd un certain nombre de particules de diamètres inférieurs à 140 nm , des particules entre 140 nm et 200 nm sont créées. Si nous comparons la distribution de taille obtenue sur la fibre H16 avec les deux distributions de taille obtenues sur l'anneau et à l'intérieur de l'anneau comme le montre la Figure 2.43, nous constatons que l'histogramme de la fibre est similaire à celui obtenu sur l'anneau de la préforme. Cette observation est en accord avec les images MEB des deux cœurs optiques où seules les particules sur la couronne sont observées dans la fibre. L'étréage entraîne la disparition des nanoparticules formées à l'intérieur de la couronne, pouvant être due à une taille trop faible et/ou une composition possédant une température de fusion basse.

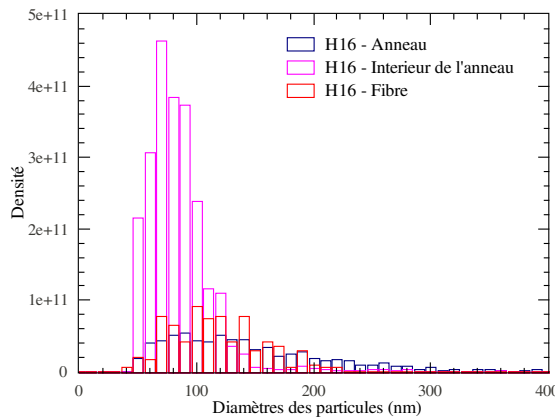


FIGURE 2.43 – Histogramme des distributions de taille de H16 sur l’anneau (bleu), à l’intérieur de l’anneau (rose) et sur la fibre (en rouge).

Échan.	Flux du phosphore (cc O ₂ /min)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
H15	20	100 (62)	150.10 ¹⁰	1,8
H16	0	110 (40)	75.10 ¹⁰	0,9

TABLE 2.13 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des fibres pour différents flux de phosphore dans le cœur optique en l’absence de germanium.

D’après les résultats de la série 1 (présence de germanium dans le cœur), la présence ou non du phosphore va influencer la position des nanoparticules. En effet, sans phosphore (E29) dans le cœur optique de la préforme, les particules sont observées dans la gaine (contenant du phosphore). L’échantillon n’étant pas dopé à l’erbium, il ne nous est pas possible de vérifier si l’environnement de la terre-rare est phosphaté ou non. **Il y a une forte diffusion du magnésium jusqu’à la gaine où la séparation de phase est observée.** Une différence sur la formation des particules est aussi observée. **Les nanoparticules ont une taille plus grosse lorsqu’il y a du phosphore.** Dans les études précédentes, nous avons pu constater que de grosses particules présentaient un environnement phosphaté. Si cela est le cas dans l’échantillon E25 avec du phosphore il est normal que les particules aient des tailles plus importantes que dans l’échantillon E29. Cependant la densité dans la préforme est plus faible pour E25 que pour E29. Cette différence peut aussi être due à la puissance de dépôt du cœur poreux qui est plus faible pour E25 et à une passe supplémentaire lors de la phase de densification de E29.

Le problème de la série 2 (pas de germanium dans le cœur) réside dans la détermination du cœur (contraste des images MEB nul dû à l’absence de germanium). L’observation réalisée sur la série 1 de la position des nanoparticules ne peut être affirmée avec cette série. La distribution de taille sur un axe d’une fibre est rarement la même. Cependant, elle est bien plus marquée dans le cas de H16. Cette différence est d’autant plus importante que les particules sont attendues dans la gaine et que le cœur ne peut être défini. La densité de particules est plus importante dans la préforme pour l’échantillon ne contenant pas de

phosphore, l'observation est identique à la série 1. Si l'ensemble de la distribution de H16 est prise en compte, le phosphore n'influe pas sur les tailles des nanoparticules, à l'inverse de la série 1. Au final sur la fibre, la taille des nanoparticules est la même. Toutefois dans le cas de H15 (avec phosphore) de nouvelles particules sont formées tandis que pour H16 une partie d'entre elles (celles de l'intérieur de l'anneau) disparaissent.

Une nouvelle série est en cours de fabrication avec différentes configurations sur la présence du phosphore dans le cœur et la gaine. Quatre échantillons seront réalisés : le premier avec du phosphore dans le cœur et la gaine, le deuxième sans phosphore, un troisième avec du phosphore uniquement dans la gaine et un quatrième avec du phosphore dans le cœur. Cette série dopée avec du magnésium et du germanium (avec les mêmes paramètres de fabrication) a pour but de vérifier si les nanoparticules suivent le phosphore.

2.3 Influence de la concentration en germanium

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le germanium semble influencer la position des nanoparticules ainsi que leurs caractéristiques. Une série est réalisée avec des caractéristiques de fabrication très proches (une passe de plus lors de la phase de densification et de rétreint pour H15). Le flux du phosphore est de $20 \text{ cc O}_2/\text{min}$, le dopage est réalisé avec $0,1 \text{ mol/l}$ de calcium et $0,01 \text{ mol/l}$ d'erbium.

Nom de l'échantillon	Flux du germanium ($\text{cc O}_2/\text{min}$)	Puissance dépôt	Densification (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)	Rétreint (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)
G18	37	1,5	5*1,5/2,3	7*3,5/4,7
H15	0	1,5	6*1,5/2,3	6*3,5/4,7

TABLE 2.14 – Paramètres de fabrication pour l'étude de l'influence de la présence du germanium.

L'analyse MEB des deux préformes permet de constater l'absence de germanium dans l'échantillon H15 (Figure 2.44 c)) où le contraste est de 0,12 contre 0,28 pour G18 (Figure 2.44 a)) (échantillon avec une très faible incorporation de germanium par rapport aux autres échantillons avec le même flux de germanium). Cette différence engendre la même difficulté que précédemment. En assimilant le cœur à l'anneau plus contrasté (grâce à la présence des nanoparticules) il est de $430 \mu\text{m}$ pour H15 et de $630 \mu\text{m}$ pour G18. La différence d'indice est faible pour ces deux échantillons par rapport aux précédents analysés jusqu'ici. Elle est de 2.10^{-3} pour H15 et 3.10^{-3} pour G18, confirmant la présence de germanium dans l'échantillon G18.

Les nanoparticules dans G18 sont présentes dans tout le cœur tandis que pour H15 elles ne sont présentes que sur l'anneau ce qui permet de délimiter le cœur. Les distributions de taille des nanoparticules dans les préformes (Figure 2.45 a)) montrent la présence de deux tailles pour G18. L'ajustement est réalisé suivant deux gaussiennes centrées sur 75 nm (écart type de 20 nm) et 175 nm (écart type de 67 nm) correspondant à une densité de 26.10^{10} particules/ m^2 représentant une fraction surfacique de 0,4 %. Pour H15 une distribution pouvant être attribuée à une gaussienne centrée sur 80 nm (écart type de 40 nm) avec une densité de 52.10^{10} particules/ m^2 représentant

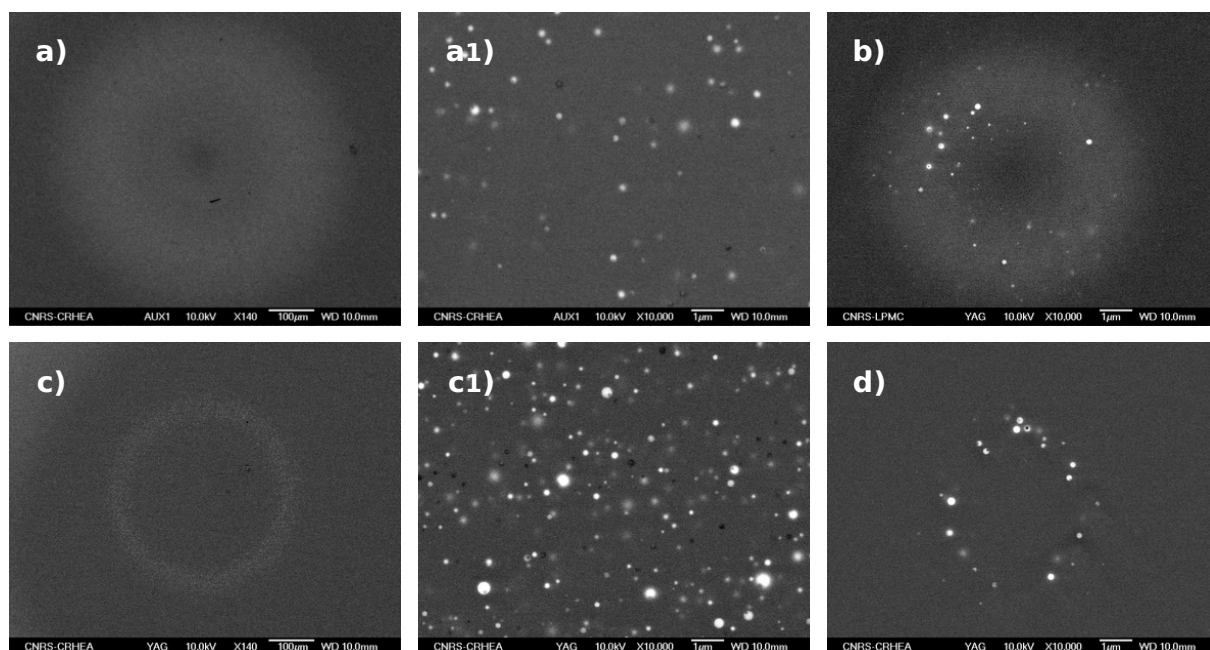


FIGURE 2.44 – Images MEB des préformes G18 avec la présence de germanium a) et a1) et H15 sans germanium dans le cœur optique c) et c1). La colonne centrale correspond aux zooms des cœurs optiques des préformes. Images MEB des fibres G18 b) et de H15 d).

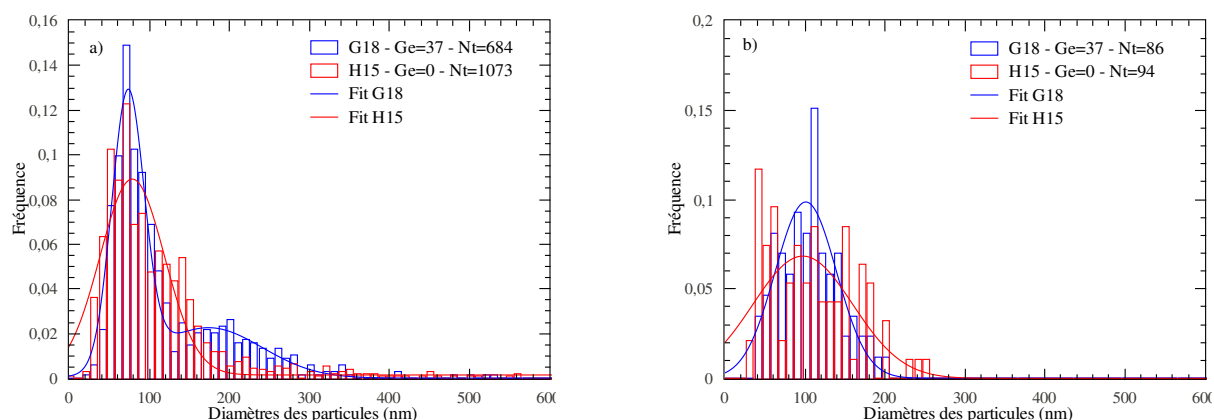


FIGURE 2.45 – Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements avec la présence ou non de germanium dans le cœur optique, sur les préformes a) et sur les fibres optiques b).

Échan.	Flux du Ge (cc O ₂ /min)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
G18	37	75 (20) + 175 (67)	26.10 ¹⁰	0,4	100 (37)	65.10 ¹⁰	0,7
H15	0	80 (40)	52.10 ¹⁰	0,7	100 (62)	148.10 ¹⁰	1,7

TABLE 2.15 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des préformes et des fibres pour différentes concentrations de calcium dans la solution de dopage.

0,7 % de la surface du cœur, est obtenue. Toutes ces caractéristiques sont reportées dans la Table 2.15.

L'analyse EDX (Figure 2.46) montre un pic peu intense de germanium dans le cœur et dans la nanoparticule de la préforme G18. L'épaule de 1,2 keV à 1,6 keV sur l'échantillon H16 est le même pour la mesure de la gaine et du cœur pouvant confirmer l'absence de germanium dans l'échantillon. Les analyses sur les nanoparticules montrent la présence de calcium et de phosphore dans les nanoparticules des deux échantillons. De fortes quantités d'erbium sont observées dans l'échantillon G18.

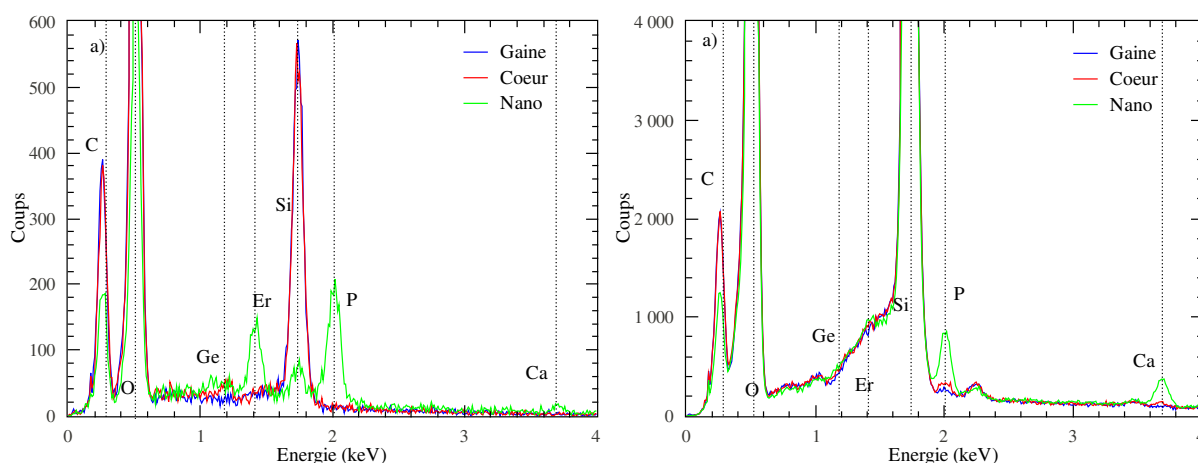


FIGURE 2.46 – a) Spectres EDX dans la gaine (bleu), le cœur optique (rouge) et sur une nanoparticule (vert) d'environ 150 nm de l'échantillon G18. b) Spectres EDX dans la gaine (bleu), le cœur optique (rouge) et sur une nanoparticule (vert) de 100 nm de l'échantillon H15.

L'observation dans les cœurs optiques des fibres en MEB est présentée sur les images b) et d) de la Figure 2.44. Comme pour la préforme, le contraste de H15 est très faible puisqu'il est de 0,015. Les nanoparticules sont observées dans les deux fibres sur une couronne plus importante dans G18 que dans H15. L'analyse des nanoparticules montre une distribution de taille similaire (Figure 2.45 b)) avec une taille moyenne de 100 nm. La densité de particules est plus importante dans le cas de l'échantillon ne présentant pas de germanium (H15) avec 148.10^{10} particules/m² contre 65.10^{10} particules/m² pour l'échantillon en contenant. La fraction surfacique des nanoparticules est ainsi plus importante pour H15 avec 1,7 % contre 0,7 % pour G18 (Table 2.15). Dans les deux échantillons, la densité est augmentée lors de l'étirage (Figure 2.47) pour des diamètres inférieurs à 200 nm. Les quelques unes supérieures semblent disparaître lors de l'étirage (très légèrement).

L'absence de germanium dans le cœur optique semble augmenter légèrement la densité de particules. Le dépôt poreux en l'absence de germanium a une structure plus fine et une surface spécifique plus importante (cela sera expliqué dans le chapitre suivant). L'absence ou non de germanium influence la porosité du dépôt du cœur ce qui induit après le dopage en solution, un nombre de sites de nucléation différent.

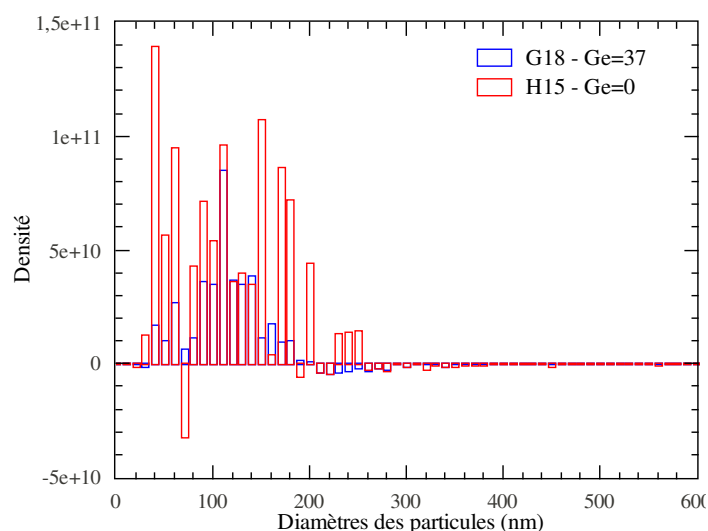


FIGURE 2.47 – Histogramme correspondant à l'influence de l'étirage obtenu par la soustraction de l'histogramme de la fibre par celui de la préforme pour l'échantillon G18 avec du germanium (en bleu) et H15 sans germanium (en rouge).

2.4 Influence de la concentration en aluminium

Dans l'objectif de contrôler la séparation de phase, de l'aluminium est ajouté. L'aluminium ayant un rayon ionique proche du silicium, s'intègre dans le réseau vitreux. L'alcalino-terreux sert de compensateur de charge n'étant plus en liaison avec les oxygènes. Cet ajout permet de contrôler la taille des particules [93]. Deux séries sont réalisées. La première est dopée avec 0,1 *mol/l* de calcium et 0,01 *mol/l* d'erbium. La deuxième est dopée avec 1 *mol/l* de magnésium et avec 0,01 *mol/l* d'erbium. Les flux de phosphore et de germanium sont les mêmes dans tous les échantillons. Les paramètres de fabrication de ces échantillons sont présentés dans la Table 2.16.

	Nom de l'échantillon	[Al] dans la solution (<i>mol/l</i>)	Puissance dépôt	Densification (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)	Rétreint (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)
Série 1	E23	Al=0	1,6	7*1,5/3	7*3,5/4
	E37	Al=1	1,6	7*1,5/3	7*3,5/4
Série 2	J08	Al=0	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7
	J09	Al=0,1	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7
	J10	Al=0,35	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7
	J11	Al=1	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7

TABLE 2.16 – Paramètres de fabrication pour l'étude de l'influence de la concentration en aluminium.

2.4.1 Influence de la concentration en aluminium dans le cas d'un dopage au calcium : série 1

Dans cette série dopée au calcium, un échantillon ne contient pas d'aluminium : E23, un second où 1 *mol/l* d'aluminium est ajoutée dans la solution de dopage : E37. L'ajout d'aluminium permet une légère augmentation de la différence d'indice de $5,6 \cdot 10^{-3}$ (pour E23) à $6,4 \cdot 10^{-3}$ (pour

E37). Les diamètres des cœurs sont de $500\ \mu\text{m}$ d'après les profils d'indice. Sur les images MEB des préformes présentées sur la Figure 2.48, nous remarquons la présence de stries dans les deux échantillons. Les diamètres des cœurs sont plus importants que ceux déterminés par les profils d'indice, ils sont de $655\ \mu\text{m}$ pour E23 et de $785\ \mu\text{m}$ pour E37. L'ajout d'aluminium augmente également le diamètre du cœur. Il diminue le contraste entre le cœur et la gaine de 0,37 à 0,14. L'échantillon E23 présente des nanoparticules dans le cœur optique. Elles sont orientées suivant les stries et certaines d'entre elles se sont arrachées lors du polissage. L'échantillon contenant de l'aluminium (E37) ne semble pas présenter de nanoparticule (aucune n'est observée en MEB). Cette observation laisse penser que la quantité d'aluminium est trop importante par rapport au calcium permettant ainsi une compensation totale.

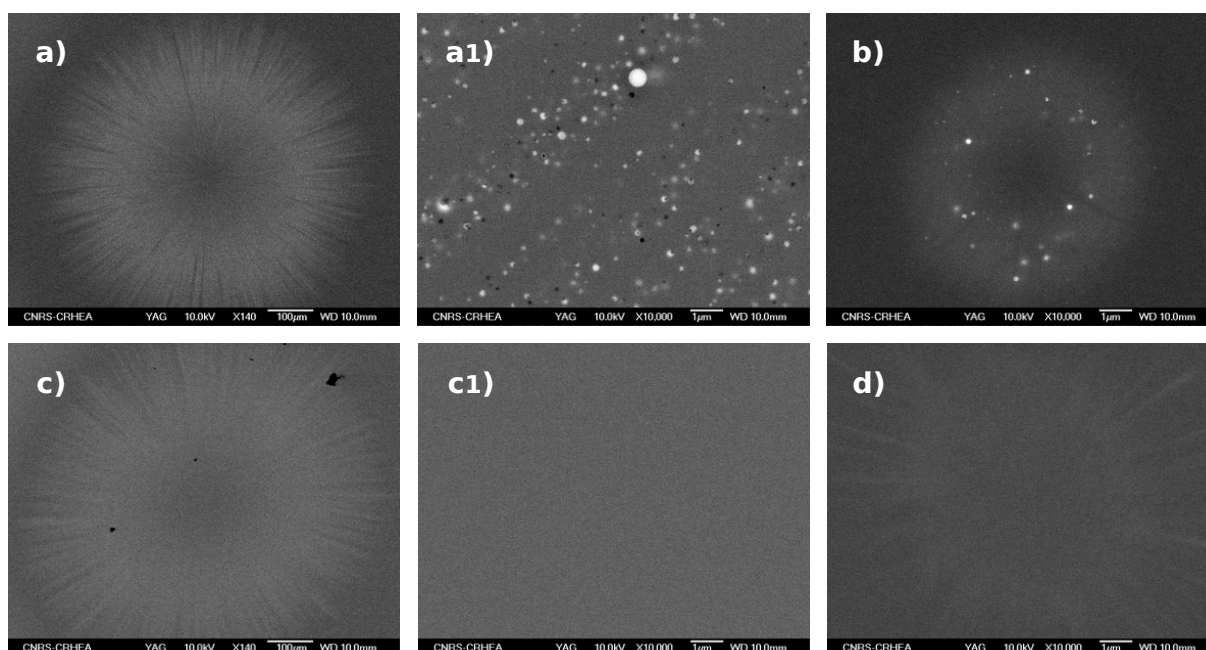


FIGURE 2.48 – Images MEB des préformes E23 sans aluminium a) et a1) et E37 avec $1\ \text{mol/l}$ d'aluminium dans la solution de dopage c) et c1). La colonne centrale correspond aux zooms des cœurs optiques des préformes. Images MEB des fibres E23 sans aluminium b) et E37 avec $1\ \text{mol/l}$ d'aluminium dans la solution de dopage d).

La distribution de taille de la préforme E23 (histogramme bleu de la Figure 2.49 a)) montre la présence de particules avec une dispersion en taille importante (écart type de $60\ \text{nm}$). L'ajustement par une gaussienne centrée à $130\ \text{nm}$ est obtenu. La densité est de 70.10^{10} particules/ m^2 , correspondant ainsi à 1,5 % de la surface du cœur optique.

Après étirage de la préforme, les diamètres des cœurs sont de l'ordre de $7,5\ \mu\text{m}$ sur les images MEB b) et d) de la Figure 2.48, toujours légèrement plus élevés que ceux déterminés par les profils d'indice. Les particules sont conservées dans la fibre E23. L'image de la fibre E37 présente un contraste entre la gaine et la fibre très faible (0,09).

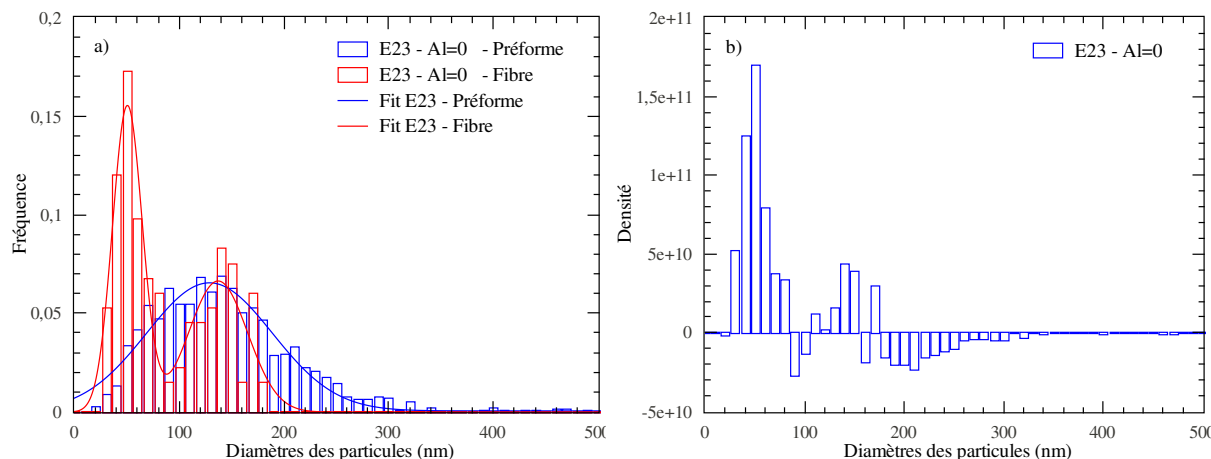


FIGURE 2.49 – a) Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements pour l'échantillon E23 sans présence d'aluminium sur la préforme (bleu) et sur la fibre (rouge) a). Histogramme correspondant à l'influence de l'étirage obtenu par la soustraction de l'histogramme de la fibre par celui de la préforme pour l'échantillon E23 b).

La distribution de taille de E23 obtenue sur la fibre (Figure 2.49 a)) est différente de celle obtenue sur la préforme. Deux tailles de nanoparticules sont observées, pouvant être ajustées suivant deux gaussiennes. La première centrée à 50 nm (écart type 15 nm) correspond à une phase de création de nouvelles particules lors de l'étirage comme nous pouvons le constater sur l'histogramme b) de la Figure 2.49. La deuxième gaussienne est centrée à 140 nm (écart type 28 nm). En observant l'histogramme présentant la distribution de la fibre soustraite à celle de la préforme, nous constatons que les particules supérieures à 150 nm ont disparu. Il semble y avoir l'apparition de particules entre 100 et 150 nm. L'ajout de 1 mol/l d'aluminium compense le calcium. Cependant la concentration est trop importante puisque toutes les nanoparticules ont disparu. Il reste difficile d'identifier l'influence de l'aluminium plus finement avec ces deux échantillons.

2.4.2 Influence de la concentration en aluminium dans le cas d'un dopage au magnésium : série 2

Cette série est dopée avec 1 mol/l de magnésium afin d'obtenir de grosses particules et ainsi observer une différence des caractéristiques des nanoparticules plus contrastée (par rapport à la série précédente) avec l'ajout d'aluminium. Quatre concentrations sont dopées avec : 0 mol/l (J08), 0,1 mol/l (J09), 0,35 mol/l (J10), 1 mol/l (J11) d'aluminium. Les caractéristiques de fabrication sont détaillées dans la Table 2.16. La solution de dopage pour l'échantillon J11 a la particularité d'avoir de l'eau comme solvant contrairement aux trois échantillons où il s'agit d'éthanol afin de s'affranchir de l'insolubilité de l'aluminium.

i) Mesures sur les échantillons de préforme

L'ajout d'aluminium permet l'augmentation de la différence d'indice de 3.10^{-3} à $5,06.10^{-3}$. Les diamètres des cœurs n'évoluent pas avec cet ajout. D'après les images MEB (Figure 2.50),

ils sont de $900\ \mu\text{m}$ pour l'échantillon sans aluminium (J08), de $1003\ \mu\text{m}$, $995\ \mu\text{m}$ et de $705\ \mu\text{m}$ avec l'ajout. Ces diamètres sont plus conséquents que ceux obtenus précédemment. Les contrastes entre le cœur et la gaine augmentent avec l'ajout d'aluminium (0,1 pour J08, 0,2 pour J09 et 0,44 pour J10). Pour l'échantillon J11 il diminue probablement à cause du solvant de la solution (0,13) et à l'utilisation d'une tension de faisceau d'électrons différente pour augmenter le contraste (20 keV pour J09 et J10, 15 keV pour J11 et 10 keV pour J08).

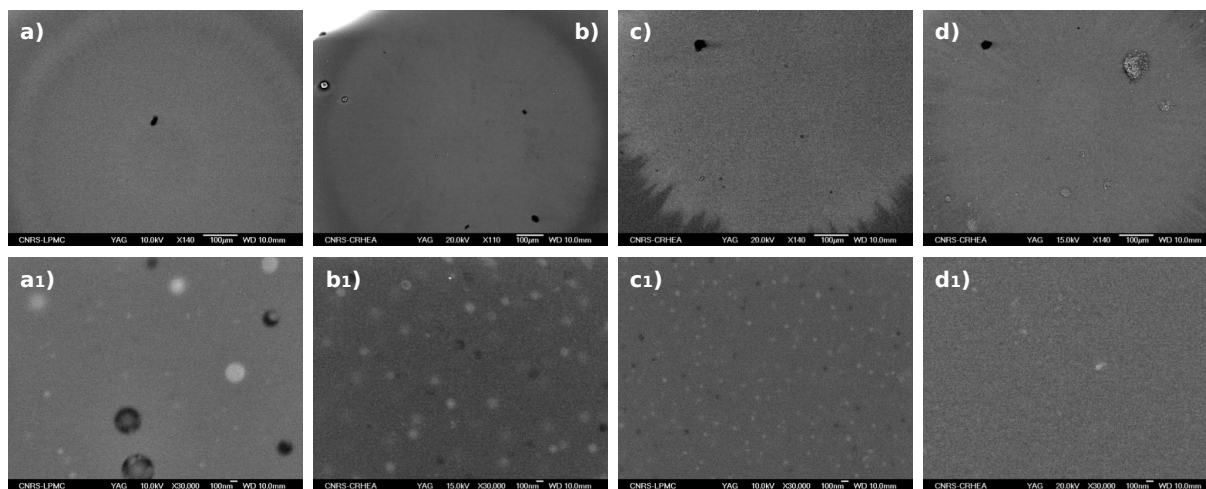


FIGURE 2.50 – Images MEB des préformes J08 sans aluminium a) et a1), J09 avec $0,1\ \text{mol/l}$ d'aluminium b) et b1), J10 avec $0,35\ \text{mol/l}$ d'aluminium c) et c1) et J11 avec $1\ \text{mol/l}$ d'aluminium d) et d1). Les images du haut représentent tout le cœur optique. Les images du bas correspondent à un zoom du cœur optique. Les tensions sont différentes avec $20\ \text{keV}$ pour J09 et J10, $15\ \text{keV}$ pour J11 et $10\ \text{keV}$ pour J08.

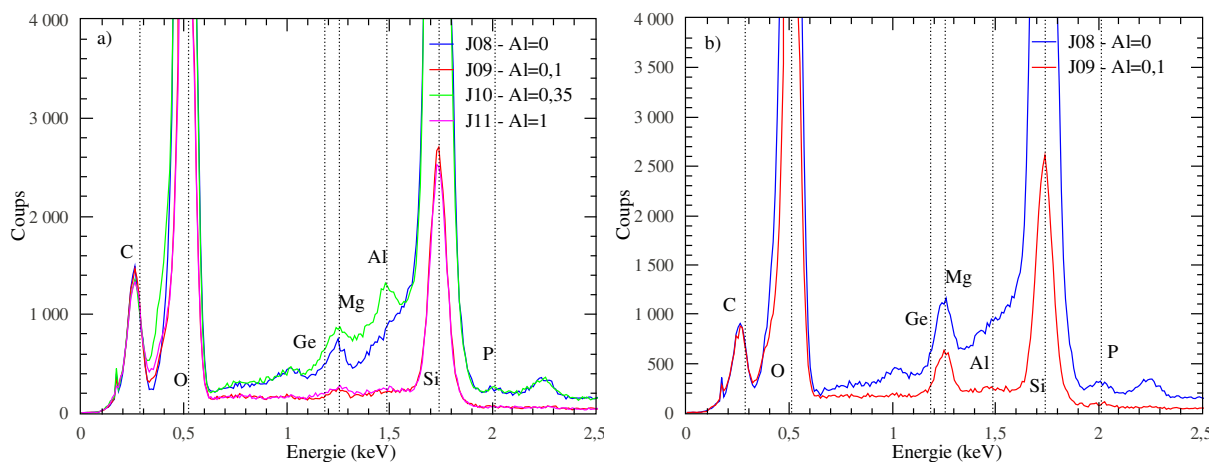


FIGURE 2.51 – a) Spectres EDX dans le cœur optique des préformes J08 sans aluminium (bleu), J09 avec $0,1\ \text{mol/l}$ d'aluminium (rouge), J10 avec $0,35\ \text{mol/l}$ d'aluminium (vert) et J11 avec $1\ \text{mol/l}$ d'aluminium (violet). b) Spectres EDX dans des nanoparticules des préformes J08 sans aluminium (bleu), J09 avec $0,1\ \text{mol/l}$ d'aluminium (rouge).

Les analyses EDX réalisées sur les préformes sont présentées sur les spectres a) et b) de la Figure 2.51. Le spectre a) est réalisé dans le cœur optique pour les différentes concentrations d'aluminium. Un pic d'aluminium est seulement observé dans l'échantillon J10.

Des nanoparticules sont observées sur les préformes J08, J09 et J10 (images a1), b1) et c1) de la Figure 2.50). Nous constatons que les particules évoluent avec l'ajout d'aluminium. Dans le cas de l'échantillon sans aluminium (J08), une forte dispersion en taille est observée avec la présence de grosses particules dont certaines sont arrachées lors du polissage. L'ajustement par une gaussienne de la distribution de taille (histogramme bleu de la Figure 2.52 a)) est centré à 190 nm (écart type de 70 nm). La densité est de 106.10^{10} particules/m² représentant 4,1 % de la surface du cœur optique. L'ajout de 0,1 mol/l d'aluminium (J09) dans la solution influence les nanoparticules, elles sont plus homogènes en taille avec des diamètres plus petits comme le montre l'image b1) de la Figure 2.50. En effet un diamètre moyen de 95 nm (écart type de 23 nm) est obtenu. La densité est plus importante que l'échantillon précédent avec 148.10^{10} particules/m² correspondant à une fraction surfacique de 1,2 %. L'ajustement de la distribution de taille de l'échantillon J10 permet d'obtenir un diamètre moyen de 50 nm (écart type de 7 nm) avec une densité de 115.10^{10} particules/m² correspondant à une fraction surfacique de 0,5 %. L'ensemble de ces caractéristiques sont rassemblées dans la Table 2.17 et leurs évolutions sur la Figure 2.53. Très clairement le diamètre moyen diminue avec l'ajout d'aluminium tandis que la densité augmente.

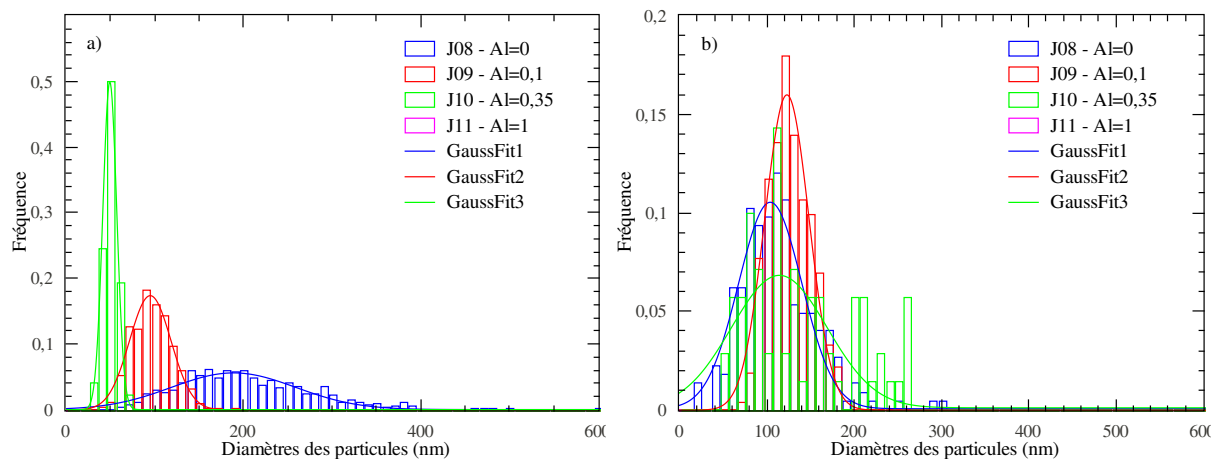


FIGURE 2.52 – Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements pour différentes concentrations d'aluminium dans la solution de dopage, sur les préformes a) et sur les fibres optiques b).

Échan.	[Al] dans la solution (mol/l)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
J08	0	190 (70)	106.10^{10}	4,1	105 (40)	80.10^{10}	0,9
J09	0,1	95 (23)	148.10^{10}	1,2	125 (30)	70.10^{10}	0,9
J10	0,3	50 (7)	115.10^{10}	0,5	115 (55)	19.10^{10}	0,3
J11	1	0	0	0	0	0	0

TABLE 2.17 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des préformes et des fibres pour différentes concentrations d'aluminium dans la solution de dopage.

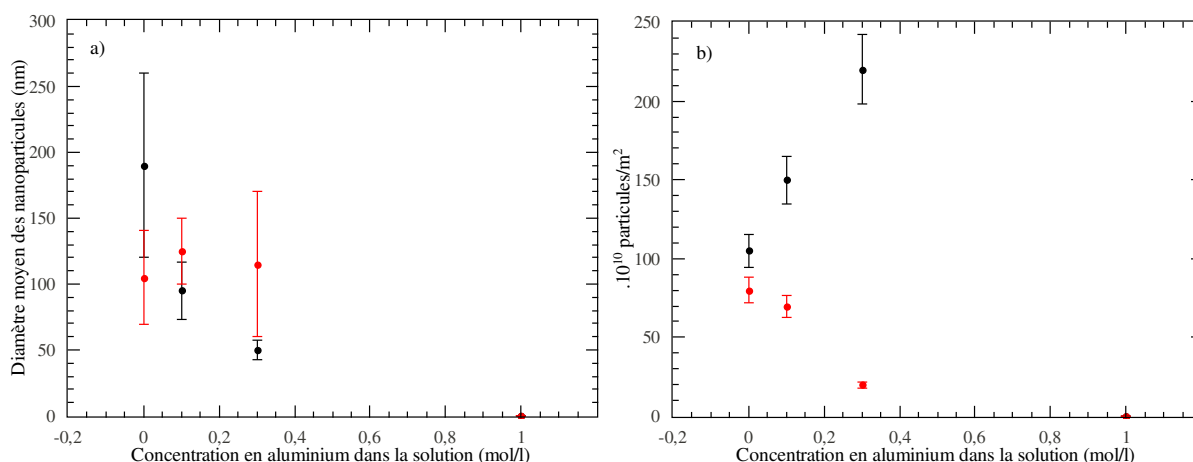


FIGURE 2.53 – Évolutions des caractéristiques des nanoparticules en fonction de la concentration en aluminium dans la solution : diamètre moyen a) et densité b). Les cercles noirs sont les mesures réalisées sur les préformes, les cercles rouges ceux des fibres.

ii) Mesures sur les échantillons de fibre

Les images MEB des fibres sont présentées sur la Figure 2.54. Le diamètre du cœur optique de l'échantillon J08 est de $11\text{ }\mu\text{m}$ par imagerie MEB et $9\text{ }\mu\text{m}$ par le profil d'indice (étant de 3.10^{-3}). Le contraste entre le cœur et la gaine est seulement de 0,1 (donnée conforme à celles de la préforme). Les nanoparticules sont observées dans deux couronnes. Le contraste pour la fibre de J09 est important (0,33) et homogène sur tout le cœur dû à une augmentation de la tension du faisceau d'électrons. Les nanoparticules sont présentes dans un anneau alors qu'elles étaient présentes dans tout le cœur de la préforme. Le diamètre retenu sur l'image MEB est de $13\text{ }\mu\text{m}$. L'augmentation de l'aluminium à $0,35\text{ mol/l}$ diminue légèrement le contraste à 0,13. Le diamètre du cœur de la fibre est le même que pour l'échantillon J09. La présence des nanoparticules est localisée à l'interface du cœur optique et de la gaine. Le contraste de l'échantillon J11 est très faible et le diamètre du cœur est estimé à $10\text{ }\mu\text{m}$. Il ne semble pas y avoir de particules.

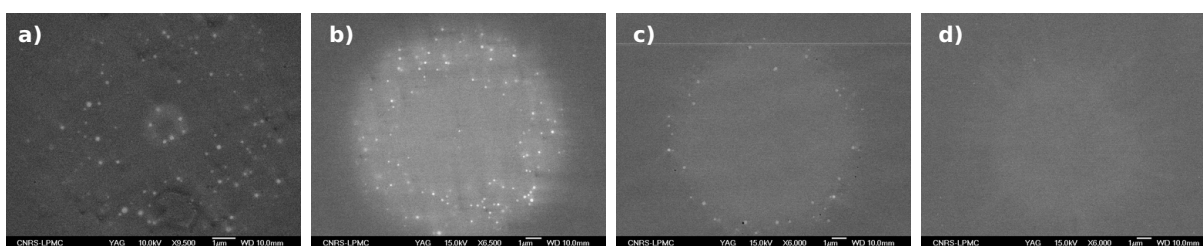


FIGURE 2.54 – Images MEB des fibres dopées avec 0 mol/l d'aluminium dans la solution correspondant à J08 a), $0,1\text{ mol/l}$ d'aluminium J09 b), $0,35\text{ mol/l}$ d'aluminium J10 c) et 1 mol/l pour J11 d). Les grandissements de ces images sont différents ainsi que les tensions avec 15 keV pour J09, J10 et J11 et 10 keV pour J08.

Les distributions de taille des nanoparticules dans les fibres optiques sont présentées sur la Figure 2.52 b). Elles sont différentes de celles obtenues dans les préformes. La gaussienne de J08 est décalée à un diamètre moins important de 105 nm ; la densité est plus faible avec

80.10^{10} particules/ m^2 . Sur l'histogramme bleu de la Figure 2.55, nous constatons que les particules les plus grosses (supérieures à 150 nm) disparaissent lors de l'étirage, mais de petites particules (inférieures à 100 nm) apparaissent en moindre quantité puisque la densité est de 106.10^{10} particules/ m^2 pour la préforme et de seulement 80.10^{10} particules/ m^2 pour la fibre. La distribution de J09 est également modifiée par l'étirage. Le diamètre moyen est plus important dans la fibre. Il est de 125 nm ; toutefois, la densité diminue. Elle n'est alors plus que de 70.10^{10} particules/ m^2 . Sur l'histogramme soustrait, il se produit l'inverse de l'échantillon précédent. Les particules inférieures à 150 nm disparaissent et d'autres apparaissent à des diamètres supérieurs. Ces observations peuvent laisser supposer un phénomène de coalescence. En effet, les particules ont des diamètres plus importants et la densité diminue avec une fraction surfacique légèrement plus faible avec $0,9\%$. Mais cela peut aussi être dû à la dissolution des nanoparticules et à la création de nouvelles particules. En ce qui concerne la distribution de J10 (histogramme vert sur la Figure 2.55 b)), la gaussienne permet d'estimer un diamètre moyen de 115 nm (écart type de 55 nm) avec une faible densité de 19.10^{10} particules/ m^2 . La Table 2.17 et la Figure 2.53 reportent les caractéristiques et leurs évolutions. A l'inverse des préformes le diamètre moyen des nanoparticules dans les fibres sont équivalent alors que la densité diminue avec l'ajout d'aluminium.

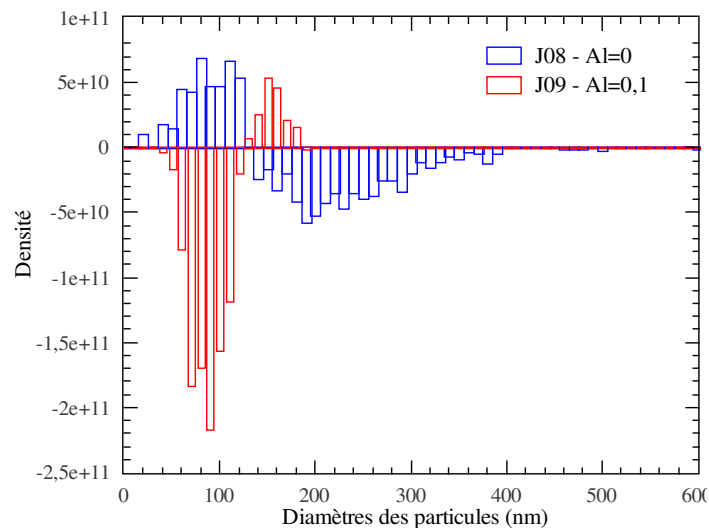


FIGURE 2.55 – Histogrammes correspondant à l'influence de l'étirage obtenus par la soustraction de l'histogramme de la fibre par celui de la préforme pour différentes concentrations d'aluminium.

L'émission de l'erbium à 1530 nm est observée après excitation à 980 nm (Figure 2.56 a)) afin de savoir si l'environnement de l'erbium contient de l'aluminium. La mesure de J08 est très bruitée contrairement aux autres fibres. Cela peut être dû à la plus forte densité de particules. Malgré le bruit important du spectre de J08, la forme de l'émission est similaire à celle d'un phosphate avec l'observation d'épaulements à 1495 nm , 1560 nm . Un élargissement de la FWHM est observé. Elle est de 48 nm alors qu'elle est de 27 nm dans la littérature [23]. Les spectres d'émissions de J09, J10 et J11 sont analogues à J08 donc à un environnement phosphaté de l'erbium. La FWHM est de 38 nm . Les maximums sont de 1533 nm pour les quatre échantillons. Nous n'observons alors aucun changement sur la spectroscopie de l'erbium avec l'ajout d'aluminium. Ceci laisse supposer que l'aluminium n'est pas à proximité de l'erbium.

Les mesures des temps de vie de ces émissions sont présentées sur la Figure 2.56 b). Le déclin de fluorescence de J08 est différent des trois autres et présente une durée de vie de $7,8\text{ ms}$ cohérente avec un environnement phosphaté de l'erbium. Les trois déclins de fluorescence des échantillons contenant de l'aluminium sont similaires, avec un temps de vie estimé à $10,23\text{ ms}$. Cette mesure est par contre en accord avec un environnement aluminophosphosilicaté [23].

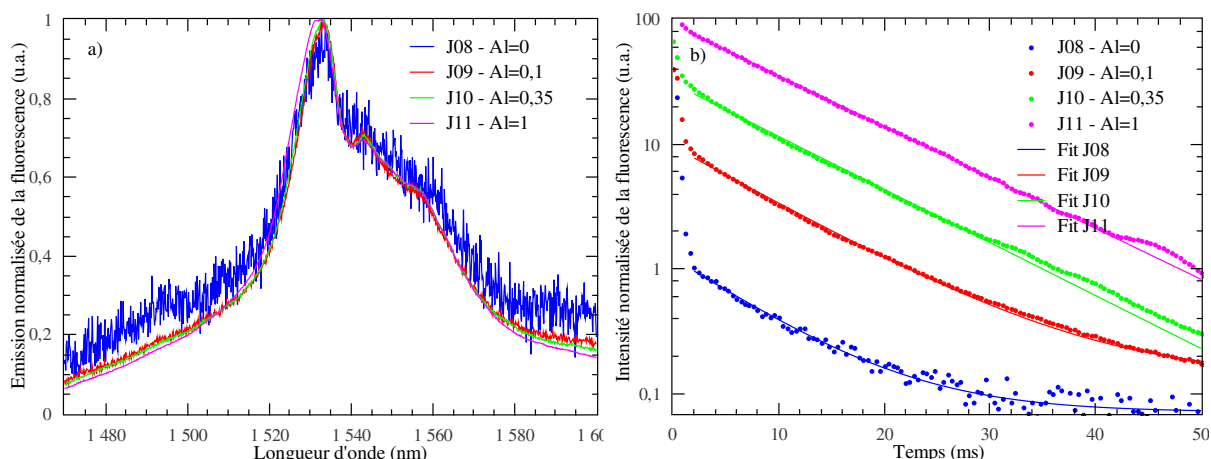


FIGURE 2.56 – a) Émissions de fluorescence à 1530 nm après excitation à 980 nm à température ambiante en fonction de la concentration en aluminium dans la solution de dopage. b) Durée de vie de la fluorescence à 1530 nm en fonction de la concentration en aluminium dans la solution de dopage.

Lors de la première série, nous avons pu constater que l'ajout d'aluminium permettait de compenser le calcium. Cependant, la quantité était trop importante, et induit un résultat radical : l'absence de séparation de phase.

Lors d'une deuxième série dopée avec une concentration en aluminium augmentée graduellement, nous constatons une évolution de la séparation de phase. **L'ajout d'aluminium permet une diminution de la taille des nanoparticules et une augmentation de leur densité. Une concentration trop importante d'aluminium permet l'annulation de la séparation de phase (comme obtenue dans la série 1).** Après l'étirage, les tailles des nanoparticules sont équivalentes pour les quatre échantillons mais la densité diminue à mesure de l'augmentation en aluminium. La zone de localisation de nanoparticules se réduit à l'anneau pour se placer à l'interface cœur/gaine. L'étude de l'environnement local de l'erbium montre un environnement phosphaté dans l'échantillon sans aluminium présentant des modifications spectroscopiques. L'ajout d'aluminium ne semble pas permettre une modification de l'environnement spectroscopique de l'erbium par rapport à une fibre sans aluminium pour l'émission de fluorescence, cependant le temps de vie est différent pour les fibres contenant de l'aluminium par rapport aux fibres ne n'en contenant pas.

L'ajout d'aluminium permet de contrôler la séparation de phase. Des modifi-

cations spectroscopiques sont observées cependant elles ne semblent pas être obtenues grâce à cet ajout mais par la forte concentration de magnésium.

Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons étudié l'influence de la composition du cœur optique. Les cycles thermiques appliqués à la fabrication de ces échantillons étant similaires, l'influence de la nature et la concentration de l'agent nucléant, la présence ou non de phosphore et de germanium et l'ajout d'aluminium ont été analysés. Les conclusions reportées ici concernent uniquement les observations faites dans les préformes. L'influence de l'étirage sera discuté dans le chapitre suivant.

La réalisation d'une préforme standard (E24) c'est-à-dire sans la présence d'agent nucléant, ne permet pas d'observer de particules par MEB. En revanche, nous avons montré que l'ajout d'alcalino-terreux tels que le strontium, le calcium ou le magnésium permet le déclenchement de la séparation de phase. Le diamètre moyen des nanoparticules évolue de manière linéaire avec le rayon ionique de l'élément. Il est de 175 nm pour un dopage au strontium, de 115 nm lorsque le dopage est avec du calcium et d'environ 20 nm pour le magnésium. La densité est plus importante pour un échantillon dopé avec du calcium que du strontium ou du magnésium.

La concentration de l'agent nucléant influence les caractéristiques des nanoparticules. Une concentration minimale est nécessaire pour l'observation de la séparation de phase par MEB. Dans le cas du calcium, il a été montré que la solution dopante doit avoir une concentration d'au moins $0,1\text{ mol/l}$. L'augmentation de la concentration en calcium ou en magnésium dans la solution de dopage permet d'augmenter le diamètre moyen des nanoparticules et de diminuer la densité. De manière générale, la fraction surfacique des nanoparticules est augmentée avec l'ajout de magnésium dans la solution. L'analyse de la composition des cœurs de préforme a montré que la concentration en magnésium sature lorsqu'elle est supérieure ou égale à $0,7\text{ mol/l}$ dans la solution. Nous avons observé de manière inattendue que l'augmentation de la concentration en magnésium induisait une diminution de la concentration en germanium.

La présence de phosphore favorise la formation des nanoparticules dans le cas d'un dopage avec $0,1\text{ mol/l}$ de magnésium. En effet, à cette concentration en magnésium, nous avons observé que l'absence de phosphore dans le cœur induit une démixtion dans la gaine où le phosphore est présent. L'étude de l'influence du germanium ne nous permet pas de conclure, le nombre d'échantillons étant trop faible pour établir des relations.

Un contrôle de la séparation de phase peut être envisagé par l'ajout d'aluminium. Ce dernier, utilisé comme compensateur de charge, permet de fixer le magnésium dans la structure. L'augmentation de la concentration en aluminium dans la solution conduit à une diminution du diamètre moyen des nanoparticules ainsi que de la fraction surfacique jusqu'à l'absence de la démixtion pour la plus forte concentration en aluminium.

L'incorporation d'agent nucléant (avec une concentration dans la solution supérieure à 0,1 *mol/l*) est nécessaire pour l'observation d'une séparation de phase avec le procédé MCVD et dans notre gamme de paramètres. Un dopage au magnésium permet d'obtenir les particules les plus petites. L'aluminium et le phosphore influencent les caractéristiques des nanoparticules.

Chapitre 3

Variation des cycles thermiques

3.1	Évolution des particules lors de la fabrication	112
3.2	Évolution du dépôt poreux avec la température de dépôt	116
3.2.1	Analyse du dépôt poreux	116
3.2.2	Analyse des nanoparticules en fonction du dépôt et de la densification	119
3.3	Influence des cycles thermiques lors de la phase de densification	125
3.3.1	Influence du cycle thermique lors de la phase de densification pour un dopage au calcium : série 1	125
3.3.2	Influence du cycle thermique lors de la phase de densification pour un dopage à 0,1 mol/l de magnésium : série 2	127
3.3.3	Influence du cycle thermique lors de la phase de densification pour un dopage à 0,5 mol/l de magnésium : série 3	131
3.4	Influence des cycles thermiques lors de la phase du rétreint	134
3.4.1	Influence du cycle thermique lors de la phase de rétreint pour un dopage avec 0,1 mol/l de calcium : série 1	134
3.4.2	Influence du cycle thermique lors de la phase de rétreint pour un dopage avec 1 mol/l de calcium : série 2	139
3.4.3	Influence du cycle thermique lors de la phase de rétreint pour un dopage avec 0,5 mol/l de magnésium : série 3	140
3.5	Influence de l'étirage	144
3.5.1	Analyse des nanoparticules le long de l'étirage	144
3.5.2	Influence de l'étirage sur les échantillons	145

Nous venons de voir que les compositions des différents éléments influencent les caractéristiques des nanoparticules. Nous avons également constaté que les paramètres de fabrication ont un rôle important sur la formation de ces nanoparticules. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'explorer les différents paramètres pouvant être modifiés au cours de la fabrication de la préforme pour comprendre l'effet de chacun. Pour cela, une première partie est consacrée à l'observation de **l'évolution des nanoparticules le long de la fabrication**. Ensuite chaque étape de fabrication sera étudiée : la création du **dépôt poreux**, la phase de **densification**, celle du **rétreint** et pour finir **l'étirage**.

3.1 Évolution des particules lors de la fabrication

Afin de comprendre l'importance de chaque étape de fabrication sur la formation et la croissance des nanoparticules, une préforme (H18) dopée avec $0,1\text{mol/l}$ de calcium et $0,01\text{mol/l}$ d'erbium a été analysée pour chaque stade de fabrication :

- après le séchage de la solution sous flux d'oxygène,
- après le séchage au chalumeau,
- à la fin de la densification,
- après 3 passes de rétreint,
- à la fermeture.

Pour réaliser cette analyse, la préforme a été fabriquée en une fois et les différentes portions de tube ont été traitées de telle manière que la partie la plus en amont corresponde au séchage sous flux d'oxygène et seule la partie en aval a été rétreinte complètement, comme présentée sur la Figure 3.1.

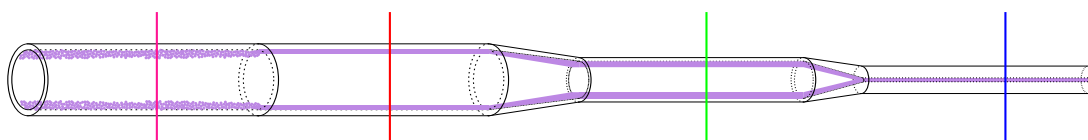


FIGURE 3.1 – Schéma de la préforme suivant les différents arrêts de chaque étape.

Le thermogramme de la Figure 3.2 présente un cycle thermique typique correspondant aux différentes étapes de fabrication. Les températures sont mesurées par un pyromètre fixe pointant la surface extérieure du tube. A chacune de ces étapes, un échantillon est analysé en MEB, permettant ainsi l'analyse de l'évolution des nanoparticules en fonction des différents traitements thermiques. Contrairement au procédé standard de céramisation, le procédé MCVD implique un grand nombre de traitements thermiques, chaque stade ayant des contraintes en terme de nombre de passes ou de température.

Avant d'étudier les nanoparticules, les images a) et a1) de la Figure 3.3 correspondent au dépôt poreux (déposé à une puissance de 1,5 correspondant à une température d'environ 1250°C) après le séchage sous flux d'oxygène. Nous observons une structure inter-connectée poreuse et homogène. Une structure similaire est observée après les neuf passes de séchage au chalumeau

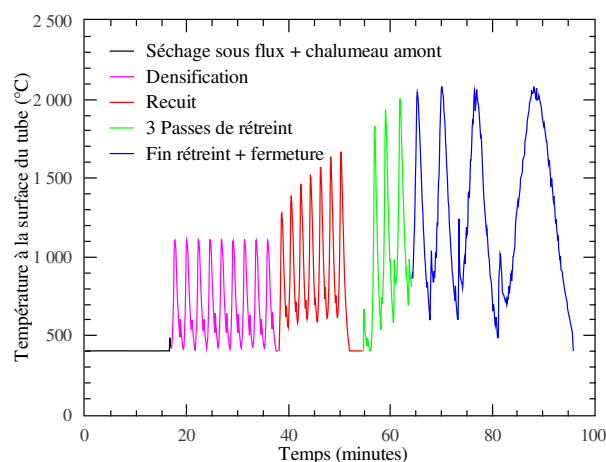


FIGURE 3.2 – Thermogramme obtenu sur un point fixe à la surface du tube lors de la réalisation de la préforme H18 après le dopage en solution. La limite basse de détection du pyromètre est de $420\text{ }^{\circ}\text{C}$.

à une température maximale de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (en rose sur la Figure 3.2). La structure est toujours poreuse et homogène (Figure 3.3 b) et b1)).

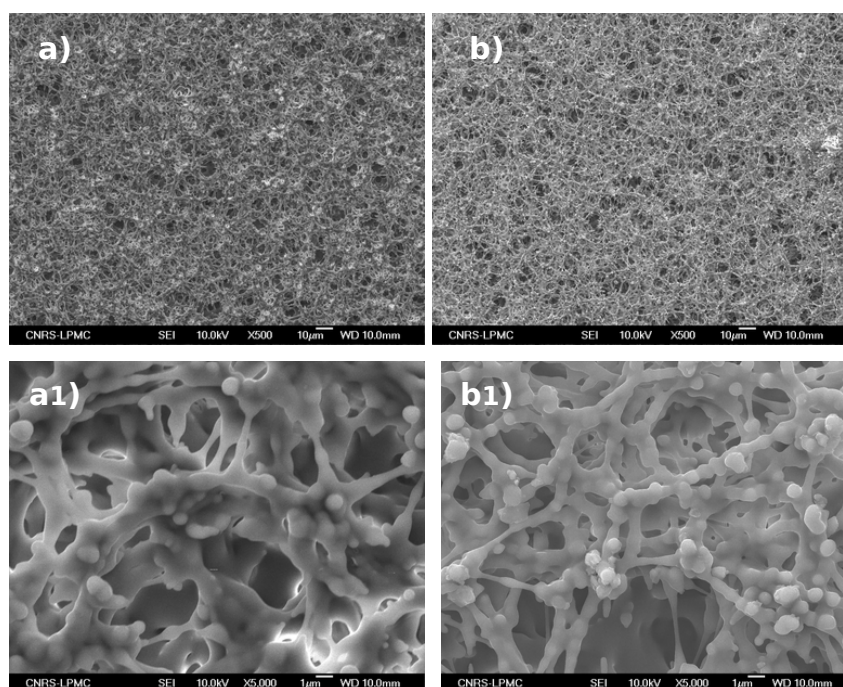


FIGURE 3.3 – Images MEB du dépôt (suivant deux grandissements) après le séchage sous flux d'oxygène a) a1) et après neuf passes de chalumeau b) et b1)).

L'observation après sept passes de densification est présentée sur les images MEB a) et a1) de la Figure 3.4. La partie gris foncé correspond à la gaine, la zone gris clair au cœur optique de la préforme complètement densifié. Les disques blancs observés dans le cœur optique correspondent aux nanoparticules. L'observation de ces nanoparticules a lieu dès la phase de densification. Les températures maximales mesurées à la surface sont inférieures à $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'issue de cette étape. Elles sont inférieures au niveau de la surface interne du tube. Le diagramme de phase du binaire

CaO-SiO₂ était pris comme référence pour avoir un ordre de grandeur des températures du domaine d'immiscibilité, lequel apparaît à des températures supérieures à 1700 °C. Toutefois, ce diagramme de phase est établi notamment pour une silice cristallisée. Dans notre cas, la silice est vitreuse et l'observation de nanoparticules à cette étape montre que le domaine d'immiscibilité est attendu à plus basse température. De plus, ce diagramme est obtenu dans des conditions stationnaires alors que le procédé MCVD est un processus dynamique et à partir de matériaux obtenus par fusion. Par ailleurs, le dépôt poreux est aussi constitué de germanium et de phosphore. Ces spécificités peuvent expliquer l'obtention d'un domaine d'immiscibilité à plus basse température. La poursuite de la fabrication avec l'ajout de trois passes de rétreint est présentée sur les images b) et b1) de la Figure 3.4. Les nanoparticules sont toujours observées dans le cœur optique avec une densité plus importante par rapport à la densification. Ces particules restent également observées dans la préforme rétreinte avec des tailles variées. Certaines de ces particules sont arrachées lors du polissage de l'échantillon.

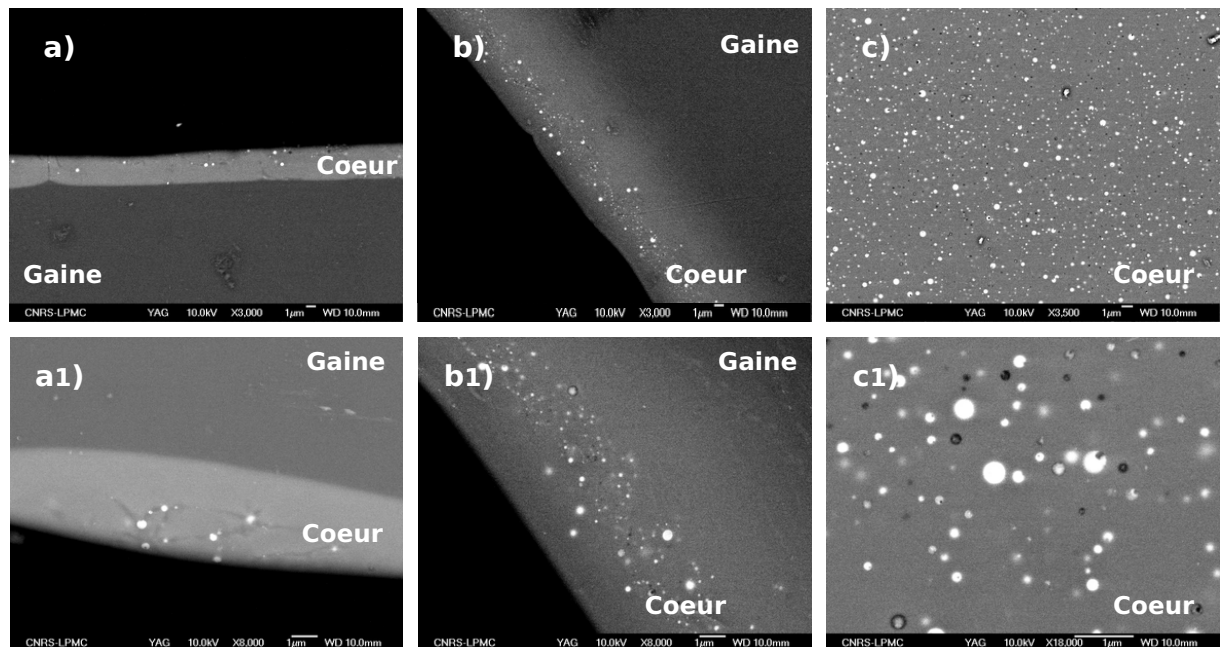


FIGURE 3.4 – Images MEB du cœur optique après la phase de densification a) et a1), après trois passes de rétreint b) et b1) et à la fermeture du tube c) et c1). Les grandissements ne sont pas les mêmes pour chaque image.

Dans l'intention de comprendre l'évolution des nanoparticules au cours de la réalisation de la préforme, des distributions de taille sont réalisées pour les différents stades de fabrication (phase de densification, trois passes de rétreint et la fermeture). Elles sont présentées sur la Figure 3.5 a).

La phase de densification (températures maximales comprises entre 1200 °C et 1700 °C) présente des nanoparticules polydisperses avec une taille moyenne de 240 nm (écart type de 95 nm). La densité est faible avec $14,18 \cdot 10^{10}$ particules/m² correspondant à 0,86 % de la surface du cœur optique (histogramme rouge de la Figure 3.5 a)). L'échantillon qui a subi les trois premières passes de rétreint (le maximum de température à la surface du tube est compris entre 1850 °C et 2000 °C) révèle une distribution différente (histogramme vert de la Figure 3.5 a)). L'ajustement

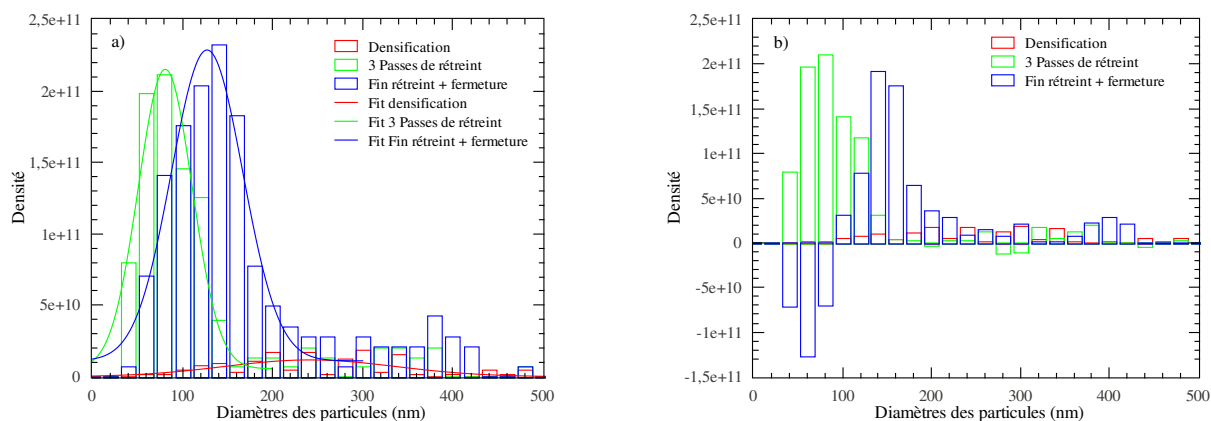


FIGURE 3.5 – a) Histogrammes des distributions de taille avec leurs ajustements pour les différentes étapes de fabrication : après la phase de densification (rouge), trois passes de rétreint (vert) et sur la préforme (bleu). b) Histogrammes correspondant à chaque étape de fabrication obtenu par la soustraction avec le précédent.

par une gaussienne donne un diamètre moyen de 80 nm avec une densité plus importante que l'étape précédente, $95,9 \cdot 10^{10}$ particules/m² correspondant à 1,82 % du cœur. Nous constatons qu'une forte présence de particules de 80 nm est obtenue. Mais les particules de plus de 200 nm (formées lors de l'étape précédente) sont toujours présentes. En effet, si la distribution de la phase de densification est soustraite à celle de la phase précédente (histogramme vert de la Figure 3.5 b)), nous constatons que ces trois cycles thermiques permettent la création de nanoparticules de diamètre inférieur à 140 nm , sans modifier les nanoparticules créées lors de la phase de densification. La distribution de particules sur la préforme (histogramme bleu de la Figure 3.5 a)) est similaire à celle du début du rétreint mais décalée vers des diamètres plus importants. Le diamètre moyen est estimé à 127 nm et la densité à $142,7 \cdot 10^{10}$ particules/m² représente 4,4 % de la surface. La soustraction avec l'histogramme précédent (histogramme bleu de la Figure 3.5 b)) montre une absence de particules inférieures à 100 nm et l'apparition de particules de tailles supérieures. Cela conclut que les derniers cycles thermiques permettent la création de nouvelles particules et la croissance des précédentes.

Sur la Figure 3.6 sont représentées les caractéristiques des nanoparticules au cours de l'avancement de la fabrication de la préforme. Nous constatons une évolution linéaire pour la densité et la fraction surfacique des nanoparticules dans le cœur optique. Après la formation des grosses particules à l'issue de la phase de densification, la taille des petites particules augmente lors du rétreint.

Les premières particules formées lors de la phase de densification sont présentes et restent tout au long de la fabrication. L'étape de rétreint permet la création de nouvelles particules qui évoluent au cours de la fabrication avec la possibilité d'une composition ou d'un état différent expliquant ainsi l'évolution différente de ces particules. Les particules créées au début du rétreint grossissent lors de cette étape. Ce raisonnement est en accord avec la théorie de la nucléation - croissance, où la probabilité de nucléation est plus importante à

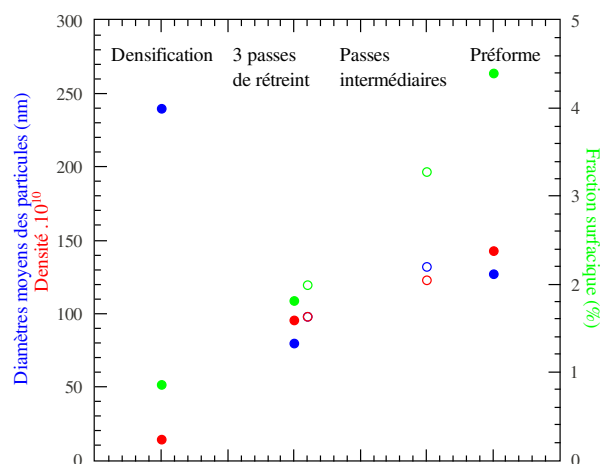


FIGURE 3.6 – Évolution des caractéristiques des nanoparticules avec l'avancement de la fabrication de la préforme. En bleu, les diamètres moyens des nanoparticules, en rouge la densité et en vert la fraction surfacique. Les cercles vides correspondent à des étapes intermédiaires lors de la phase de rétreint (cône entre les trois premières passes de rétreint et la fermeture).

des températures basses par rapport à celle de la croissance. **La densité surfacique des nanoparticules augmente avec les étapes de fabrication de même que la densité.**

Cette première étude montre que chaque étape de fabrication a une influence sur la formation des particules. Dans la suite du chapitre, nous allons donc détailler chacune de ces étapes dans l'objectif d'obtenir les paramètres de fabrication appropriés aux nanoparticules recherchées (tailles faibles et densité importante avec un environnement permettant une modification des propriétés spectroscopiques).

3.2 Évolution du dépôt poreux avec la température de dépôt

Le premier paramètre influençant les nanoparticules est le dépôt poreux constituant le cœur optique. En effet, la composition et la puissance du chalumeau agissent sur la structure et la porosité ce qui mène à différentes incorporations de l'agent nucléant et de la terre-rare. Dans une première partie, nous nous intéressons à l'influence de la puissance du chalumeau sur la structure du dépôt poreux, puis, dans une seconde partie, à l'influence de cette structure sur les nanoparticules.

3.2.1 Analyse du dépôt poreux

L'objectif de cette étude est de pouvoir caractériser le dépôt poreux par sa structure et sa composition en fonction de la puissance du chalumeau. Quatre échantillons sont réalisés avec les mêmes débits en SiCl_4 ($50 \text{ cc O}_2/\text{min}$), GeCl_4 ($37 \text{ cc O}_2/\text{min}$) et POCl_3 ($20 \text{ cc O}_2/\text{min}$) pour ainsi partir de la même concentration de ces éléments. Différentes puissances de chalumeau sont utilisées : 0,9, 1,1, 1,5 et 2,2 correspondant à des températures à la surface du tube de : 990°C , 1110°C , 1170°C et 1330°C . La température de dépôt intervient à trois niveaux : l'efficacité des réactions d'oxydation par la formation des suies (composition), sur le dépôt des suies sur la paroi

(thermophorèse) et sur la densification du dépôt (par la viscosité dépendant de la composition des suies).

Un changement de microstructure est constaté avec l'évolution de la température comme en témoignent les images MEB de la Figure 3.7. Pour chacune de ces images une structure poreuse est observée sauf pour les suies déposées à 1330 °C où le dépôt semble dense. La comparaison de ces images montre des structures et des tailles des pores fortement influencées par la température. La mesure de la porosité étant compliquée à obtenir dans nos échantillons, nous avons choisi de mesurer les structures des dépôts afin d'obtenir des distributions pouvant être comparées les une aux autres. Ces distributions après ajustement par des gaussiennes sont présentées sur la Figure 3.9.

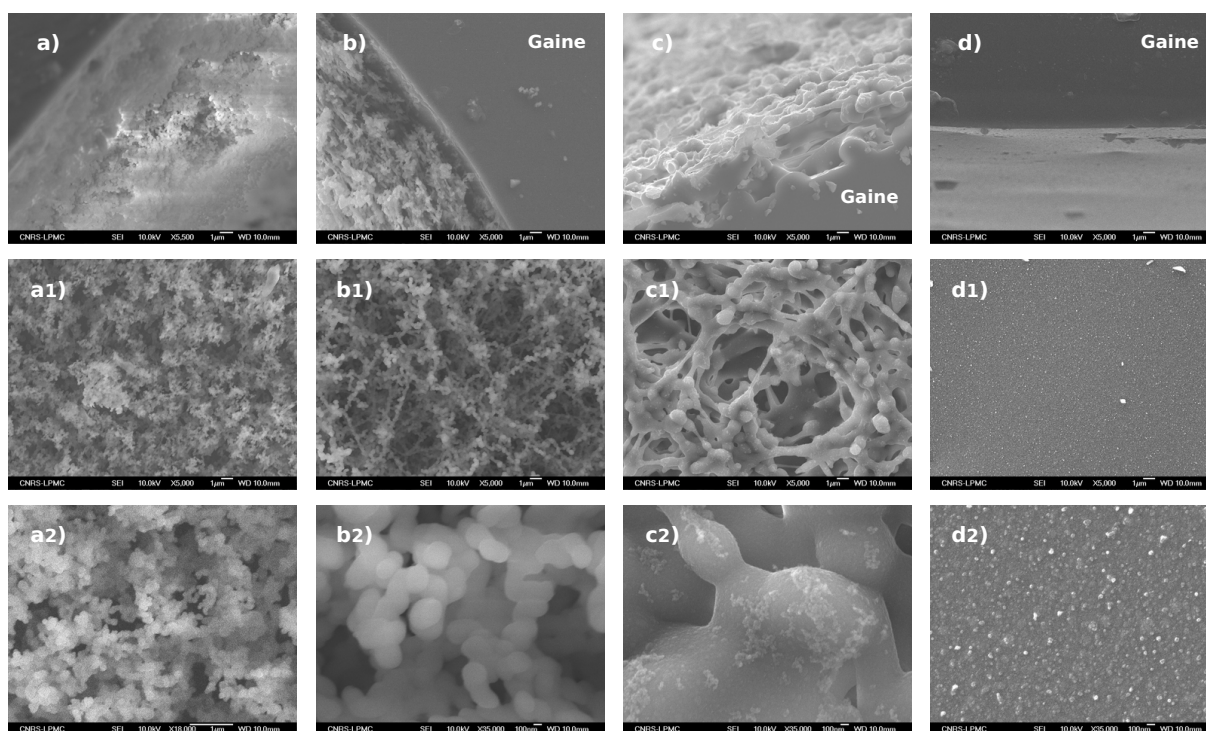


FIGURE 3.7 – Images MEB transversales et longitudinales des dépôts poreux (suivant plusieurs grandissements) pour différentes températures à la surface du tube : 990 °C a), a1) et a2), 1110 °C b), b1) et b2), 1170 °C c), c1) et c2) et 1330 °C d), d1) et d2). Les lettres seules correspondent aux images transversales, les lettres suivies d'un chiffre correspondent aux images longitudinales.

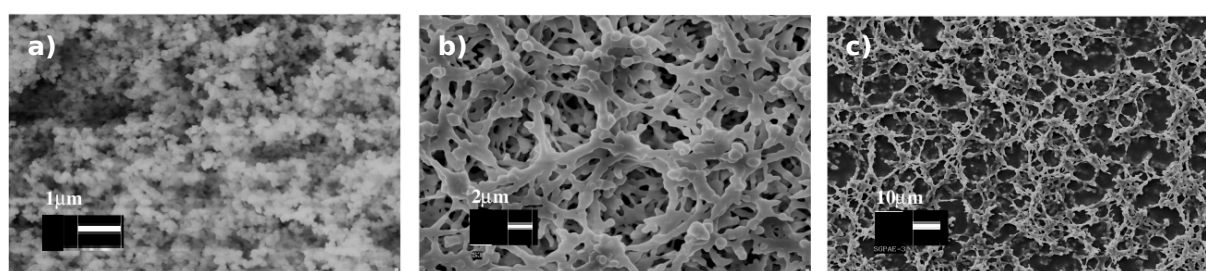


FIGURE 3.8 – Image MEB des dépôts poreux de silice pure à 1300 °C a), de SiO₂-GeO₂ à 1220 °C b) et de SiO₂-P₂O₅ à 1100 °C c) par Dhar *et al* [94].

Des mesures EDX sont réalisées sur l'ensemble de ces dépôts poreux, afin de comprendre l'évolution de la composition avec la température. Les résultats sont reportés dans la Table 3.1.

Les images des suies déposées à 990 °C (images a) et a1) de la Figure 3.7) présentent une structure fine avec un aspect dit "floconneux" et homogène. La distribution moyenne de la structure est de 200 nm (écart type de 50 nm) (Figure 3.9). D'après la thèse de C. Meunier [53], pour de telles températures (< 1030 °C) il n'y a pas de réaction d'oxydation de GeCl₄, seulement une oxydation de SiCl₄ avec la formation d'oxychlorures de silicium. Des mesures qualitatives en EDX sont réalisées pour essayer d'évaluer l'influence de la température sur la composition. La composition déduite est de 98,1 %molaire de silice, seulement 0,4% molaire de germanium et 1,4 %molaire de phosphore. Le germanium n'est effectivement pas présent. En comparaison avec la littérature [94], notre structure est semblable à celle d'un dépôt de silice pure pour un dépôt à 1300 °C présenté sur la Figure 3.8 a). Dans le cas d'un dépôt de silice et de phosphore déposé à 1100 °C (Figure 3.8 c)) la structure est très aérée (due à une coalescence facilitée par la présence de phosphore qui diminue la viscosité), ce qui n'est pas le cas de notre dépôt.

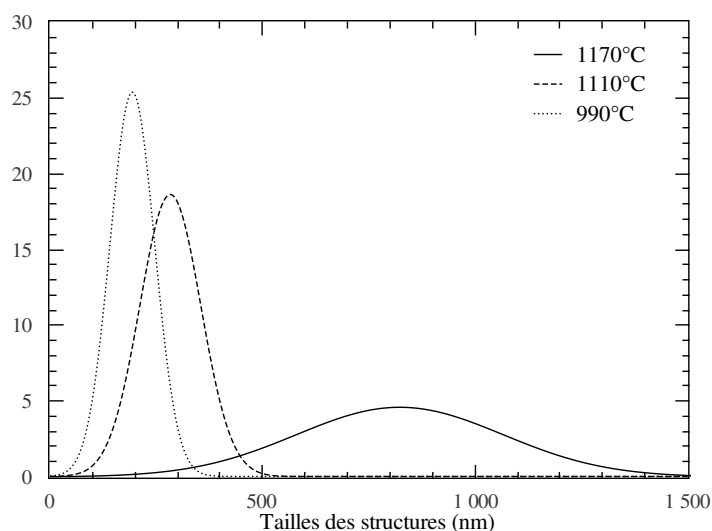


FIGURE 3.9 – Ajustements de taille des suies pour différentes températures de dépôt.

L'augmentation de la température à plus de 1030 °C permet la formation de GeO₂ [53]. En effet, d'après les résultats d'EDX, le dépôt à 1110 °C a un pourcentage de germanium de 5,1 %molaire (teneur la plus importante des quatre échantillons). La quantité de phosphore est diminuée à 0,6 %molaire, induisant une concentration en silice plus faible de 94,3 %molaire. La distribution moyenne des suies est de 280 nm (écart type de 70 nm), elle est accrue par rapport à un dépôt à plus faible température. Cette augmentation est due aux ponts qui se forment entre les suies en fusion.

L'augmentation de 60 °C induit (d'après les mesures EDX) des concentrations en silice de 94,8 %molaire, 4,6% molaire de germanium et 0,5% molaire de phosphore, équivalentes à l'échantillon précédent (1110 °C). Cependant, la structure est plus densifiée et les suies sont moins "sphériques" que pour les échantillons précédents. Toujours d'après la thèse de C. Meunier [53], l'augmentation de 60 °C permet d'avoir les mêmes réactions chimiques que pour l'échantillon

précédent (ce qui est confirmé par les résultats EDX). L'augmentation de la température permet essentiellement de densifier les suies plus fortement d'où une structure plus grosse avec une taille moyenne de la structure estimée à 820 nm (écart type de 240 nm). Il y a certaines similitudes avec la microstructure obtenue par Dhar *et al* [94] (Figure 3.8 b)) pour un dépôt de suies de SiO₂-GeO₂ à 1220 °C. Dans notre cas, les températures étant plus faibles, la fusion est moins importante et une structure plus fine est ainsi obtenue. Un mélange de GeO₂ et de P₂O₅ à la silice permet de diminuer la viscosité et ainsi facilitent la formation de ponts entre les suies lors de leur fusion augmentant ainsi la taille des pores et celle de la structure.

Échantillon	Puissance de chalumeau du dépôt	Température maximale à la surface du tube (°C)	SiO ₂ (%molaire)	Ge (%molaire)	P (%molaire)
I06	0,9	990	98,1	0,4	1,4
I05	1,1	1110	94,3	5,1	0,6
G18	1,5	1170	94,8	4,6	0,5
I04	2,2	1330	96,8	2,7	0,5

TABLE 3.1 – Compositions des dépôts poreux obtenues par EDX pour différentes températures.

Concernant le dépôt de suies à 1330 °C, l'oxydation de SiCl₄ en SiO₂ est totale avec la formation de GeO₂ (avec un taux de conversion de l'ordre de 30 %) et de P₂O₅ [53]. D'après les mesures EDX, la quantité de phosphore est toujours la même que dans les trois échantillons précédents avec 0,5%molare. La quantité de germanium est plus faible avec 2,7 %molare, le taux de conversion en GeO₂ est alors plus important pour des températures plus faibles que 1330 °C. De plus, à cette température, le déplacement du chalumeau sur les suies les densifie entièrement, conduisant à un dépôt dense selon les images MEB.

La température influence les réactions d'oxydation donc les compositions des suies qui jouent également un rôle sur la viscosité favorisant ou non une fusion et une coalescence des particules avec le déplacement du chalumeau. Une température importante induit une structure plus large avec des tailles de pores plus importantes conduisant à une surface spécifique faible [94,95]. Une température faible aboutit à une structure fine, des tailles de pores petites d'où une surface spécifique plus grande permettant ainsi une meilleure incorporation des éléments de dopage [96]. Cependant, pour des températures trop faibles les conditions de dépôt ne sont pas optimales et l'adhésion des suies au tube est faible [95].

3.2.2 Analyse des nanoparticules en fonction du dépôt et de la densification

Après avoir étudié les différents aspects des dépôts poreux, ils sont densifiés après imprégnation d'une solution de magnésium et d'erbium. Ils ont été densifiés suivant différents cycles thermiques, la première puissance du chalumeau lors de la phase de densification étant la même que celle utilisée pour le dépôt. Ces différents cycles thermiques sont présentés dans la Table 3.2.

Nom de l'échantillon	[Agent nucléant] dans la solution (mol/l)	Puissance dépôt	Densification (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)	Rétreint (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)
I06	Mg=0,1	0,9	8*1/2,4	7*3,5/4,7
I05	Mg=0,1	1,1	6*1,2/2,2	7*3,5/4,7
G23	Mg=0,1	1,4	4*1,6/2,2	7*3,5/4,7
H09	Mg=0,1	1,5	4*1,6/2,2	7*3,5/4,7
I04	Mg=0,1	2,2	2*2,2/2,4	7*3,5/4,7

TABLE 3.2 – Paramètres de fabrication pour l'étude de la puissance du dépôt et de la phase de densification.

i) Mesures sur les échantillons de préforme

L'analyse des préformes au MEB (sauf pour I06 où l'échantillon a été entièrement fibré), montrée sur la Figure 3.10, présente des cœurs similaires et un diamètre moyen de $575 \mu\text{m}$ en accord avec les mesures déduites des profils d'indice. Les contrastes entre les cœurs et les gaines sont équivalents pour tous les échantillons (0,2) sauf pour G23 où il est légèrement plus faible (0,1). Cela peut être interprété par une concentration en germanium moins importante, comme le confirment les différences d'indice de $3,1 \cdot 10^{-3}$ pour I05, H09 et I04 et de $1,7 \cdot 10^{-3}$ pour G23. L'échantillon I06 possède également une très faible différence d'indice de $8,2 \cdot 10^{-4}$ due à la faible incorporation de germanium lors du dépôt poreux. En ce qui concerne l'échantillon G23, un problème lors de la fabrication (une coupure d'électricité survenue lors de la deuxième passe de densification, elle a été refaite immédiatement) a pu inclure une perte de germanium, car la différence d'indice, le contraste et les mesures EDX montrent une concentration en germanium plus faible que dans les autres échantillons.

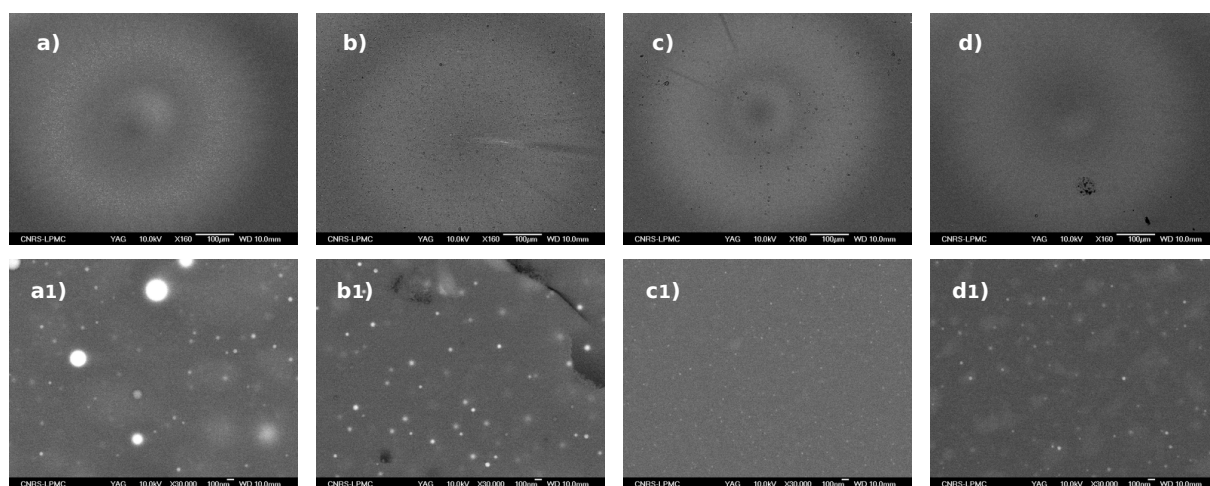


FIGURE 3.10 – Images MEB des préformes I05 a) et a1), G23 b) et b1), H09 c) et c1) et I04 d) et d1) pour différentes puissances de dépôt et différentes phases de densification. Les lettres correspondent aux images des cœurs optiques, les lettres suivies du chiffre 1 correspondent à un zoom du cœur optique de la préforme.

Les images des cœurs optiques montrent des similitudes, notamment pour les échantillons I05, H09 et I04 correspondant aux images a), c) et d) de la Figure 3.10, sur lesquelles sont observées une couronne plus claire dans la zone centrale. Des nanoparticules de tailles différentes sont remarquées dans les quatre échantillons. Les caractéristiques de ces nanoparticules sont présentées dans la Table 3.3 et leurs évolutions en fonction de la puissance sur la Figure 3.11.

Échan.	Puissance de dépôt	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
I06	0,9	-	-	-	50 (20)	175.10 ¹⁰	0,5
I05	0,1	120 (45)	69.10 ¹⁰	1,7	60 (22) + 205 (70)	85.10 ¹⁰	1,5
G23	1,4	50 (15)	325.10 ¹⁰	0,9	40 (10)	120.10 ¹⁰	0,3
H09	1,5	17 (5)	210.10 ¹⁰	0,08	0	0	0
I04	2,2	30 (10)	300.10 ¹⁰	0,3	0	0	0

TABLE 3.3 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des préformes et des fibres pour différentes puissances de dépôt et différentes phases de densification.

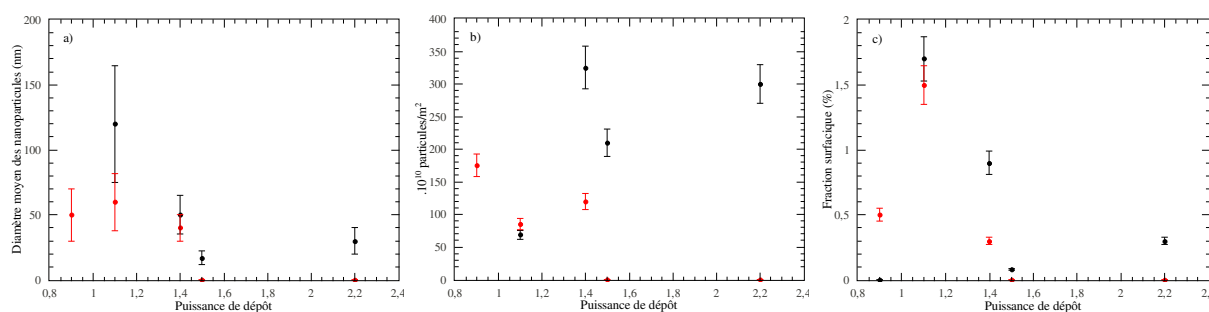


FIGURE 3.11 – Évolutions des caractéristiques des nanoparticules en fonction des puissances : diamètre moyen a), densité b) et fraction surfacique c). Les cercles noirs sont les mesures réalisées sur les préformes, les cercles rouges ceux sur les fibres.

L'image des particules obtenue pour I05 avec une température de dépôt de 1110 °C (puissance de 1,1), et un nombre de passes important sur une large gamme de température (6*1,2/2,2), présente des nanoparticules de différentes tailles comme le montre sa distribution de taille (histogramme bleu de la Figure 3.12). Une forte densité de nanoparticules inférieures à 120 nm est obtenue avec quelques particules ayant des diamètres allant de 140 à 340 nm en quantité moindre. La densité de particules est cependant faible avec 69.10¹⁰ particules/m², correspondant à une fraction surfacique importante avec 1,7 % de la surface du cœur optique. Les cœurs des échantillons G23 et H09 sont déposés à des températures proches (puisque les puissances sont de 1,4 et 1,5, respectivement) et densifiés avec le même cycle thermique (4*1,6/2,2). Des différences sont toutefois observées (histogramme rouge et vert de la Figure 3.12), les nanoparticules de G23 sont plus grosses avec un diamètre moyen de 50 nm (écart type de 15 nm) contre 17 nm pour H09 (écart type de 5 nm). La densité est également plus importante pour G23 avec 325.10¹⁰ particules/m² et 210.10¹⁰ particules/m² pour H09, induisant une fraction surfacique du cœur optique de 0,9 % pour G23 et de 0,08 % pour H09. Une si forte différence est difficilement compréhensible pour une si faible variation lors du dépôt de la couche poreuse (0,1 de puissance

en plus pour H09). Une coupure de courant a eu lieu lors de la phase de densification de G23. Toutefois, le germanium étant incorporé avant, l'influence de cet incident devrait être minime sur la concentration finale de cet élément. Les images de la couche poreuse de l'échantillon déposée à une puissance de 2,2 (I04) apparaissent comme un dépôt dense laissant ainsi penser que l'incorporation de magnésium serait plus difficile. Or cela s'avère faux car un grand nombre de particules est observé. La densité est de 300.10^{10} particules/m² pour un diamètre moyen de 30 nm (écart type de 10 nm), les nanoparticules représentent 0,33 % de la surface du cœur optique.

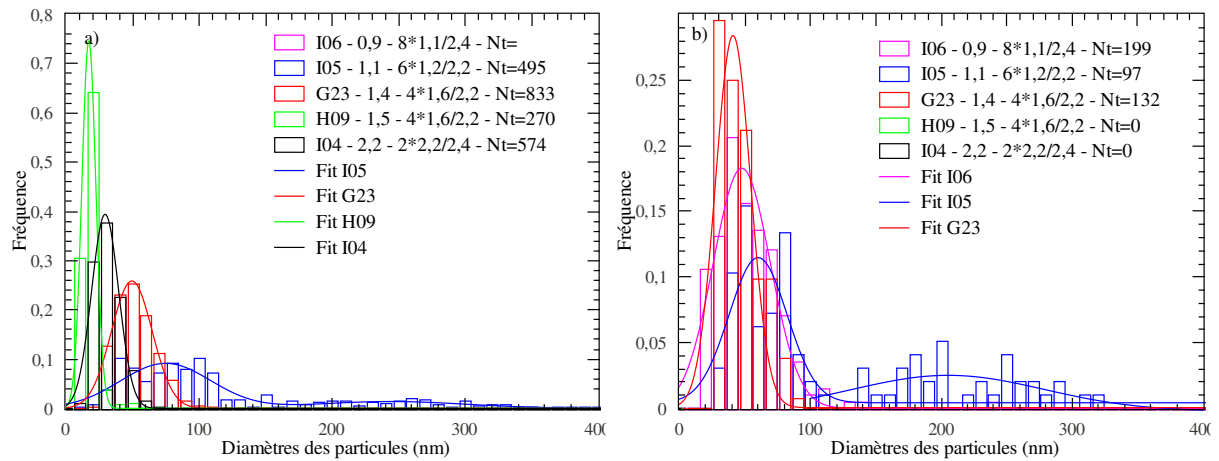


FIGURE 3.12 – Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements pour différentes puissances de dépôt et différentes phases de densification, sur les préformes a) et sur les fibres optiques b).

Il est difficile de conclure avec ces résultats. En effet il n'y a pas de lien direct entre les nanoparticules et l'augmentation de la puissance du dépôt ou avec la diminution du nombre de cycles thermiques lors de la phase de densification. La taille des nanoparticules tend à diminuer avec la diminution du nombre de passes.

ii) Mesures sur les échantillons de fibre

Après l'étirage des préformes, certaines fibres conservent leurs particules notamment I05, G23 et I06 comme le montrent les images MEB de la Figure 3.13. Leurs distributions de taille sont présentées sur la Figure 3.12 b). L'obtention des faibles contrastes obtenus sur les images sont cohérents avec les différences d'indice. Les diamètres des cœurs optiques estimés par les profils d'indice sont semblables à ceux obtenus d'après les images MEB. Ils vont de $7,3 \mu\text{m}$ à $8,4 \mu\text{m}$, mais sans variation linéaire. Les nanoparticules pour I04 et H09 ne sont plus observées dans les fibres. Leurs tailles dans la préforme étaient petites, pouvant induire une température de fusion plus faible [90] et/ou une composition permettant leur dissolution. L'échantillon de fibre G23 présente des nanoparticules de tailles plus petites que dans la préforme avec un diamètre moyen de 40 nm et une très forte diminution de la densité : elle n'est plus que de 120.10^{10} particules/m². La forme de la distribution de I05 sur fibre est la même que celle de la préforme avec un ajustement suivant deux gaussiennes, une première centrée à 60 nm (écart type de 22 nm) et la deuxième à 205 nm (écart type de 70 nm). Les tailles des nanoparticules sont cependant inférieures à celle de la préforme. Toutefois la densité de particules augmente avec 85.10^{10} particules/m² menant à

une fraction surfacique proche de celle obtenue dans la préforme avec 1,5 % de la surface du cœur optique. L'échantillon I06 a une distribution de taille centrée sur 50 nm avec une forte densité de 175.10^{10} particules/m². Ces caractéristiques sont reportées dans la Table 3.3

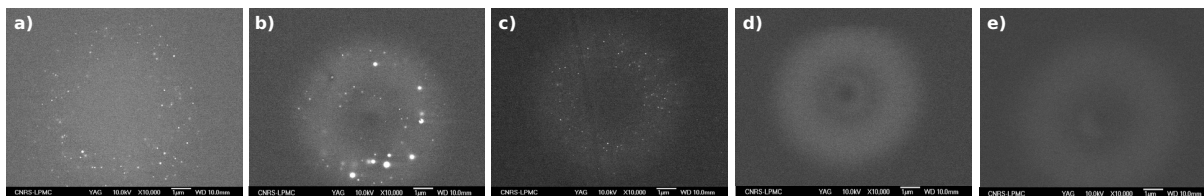


FIGURE 3.13 – Images MEB des fibres I06 a), I05 b), G23 c), H09 d) et I04 e) pour différentes puissances de dépôt et différentes phases de densification.

Les mesures d'absorption de l'erbium sur les fibres G23, H09 et I04 sont présentées sur la Figure 3.14. Aucune mesure n'est possible sur les fibres I06 et I05 à cause de la présence des particules induisant des pertes trop importantes. L'échantillon G23, malgré ses nanoparticules, présente des pertes acceptables (< 1 dB/m à $\lambda > 1150$ nm) pour des applications telles que des amplificateurs. Les mesures de H09 et I04 présentent de très faibles pertes de 10 et 20 dB/km à 1150 nm.

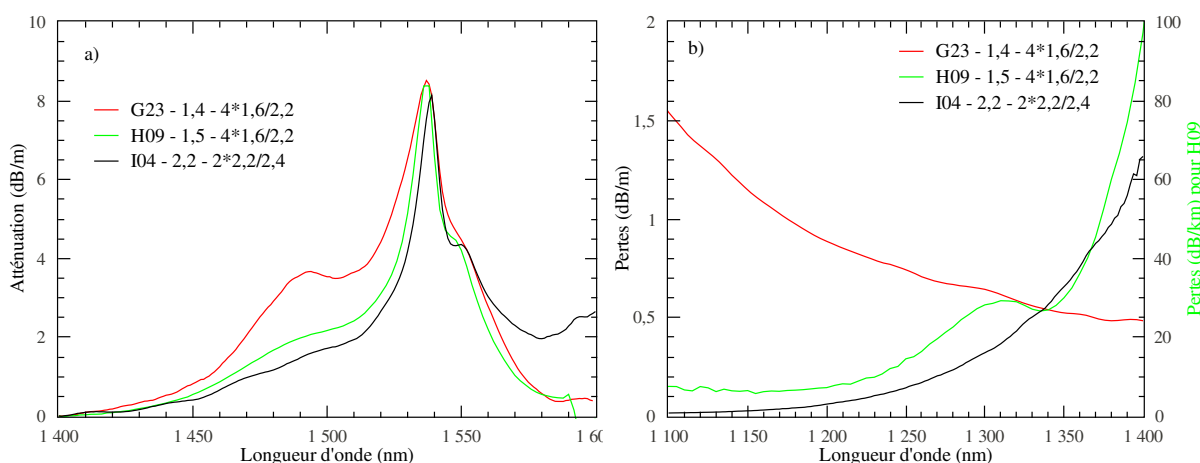


FIGURE 3.14 – a) Mesures d'absorption de l'erbium pour les fibres G23 (rouge), H09 (vert) et I04 (noir). b) Mesures des pertes pour les fibres G23 (rouge), H09 (vert) et I04 (noir).

L'environnement de l'erbium est sondé par les mesures de spectres de fluorescence à 1530 nm réalisées sur les cinq fibres et sur une fibre de référence E24 (sans agent nucléant dans la solution de dopage). La Figure 3.15 a) montre des spectres similaires, avec un bruit plus important pour I06 et I05 contenant le plus de nanoparticules. Les spectres sont similaires à celui d'un silicate d'erbium (E24) et supposent que l'environnement local de l'erbium est le même dans toutes les fibres. Les maximums sont situés à 1535 nm, avec un second pic observé à 1549 nm. La FWHM est de 23 nm pour toutes les fibres sauf pour I05 qui semble légèrement plus importante avec 32 nm. Ces caractéristiques sont similaires à la fibre sans agent nucléant (E24) et à un environnement silicaté [23].

Les mesures des temps de vie (Figure 3.15 b)) de ces émissions sont également équivalentes et similaires à E24. L'ajustement par une exponentielle permet d'estimer une durée de vie variant de 11,5 *ms* à 11,9 *ms*, la durée de vie moyenne est de 11,6 *ms*. Cette valeur est un peu éloignée de celle d'un silicate qui est de l'ordre de 14 *ms* [23], mais reste supérieure à celle d'un phosphate qui est de l'ordre de 7 *ms*.

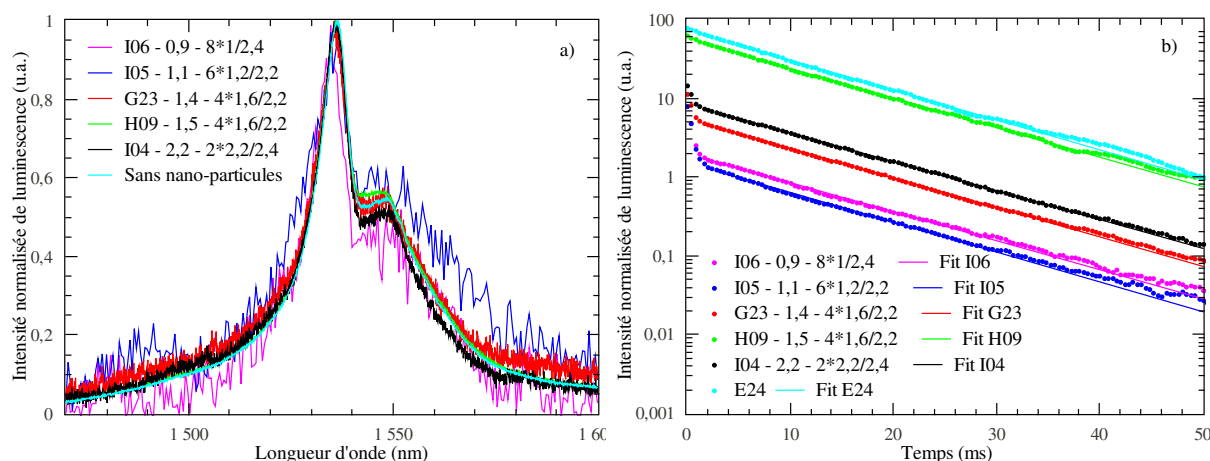


FIGURE 3.15 – a) Spectres d'émission de fluorescence à 1530 *nm* sous excitation à 980 *nm* à température ambiante pour différents dépôts et différentes phases de densification. b) Déclins de la fluorescence à 1530 *nm* avec leurs ajustements pour différents dépôts et différentes phases de densification.

Quelles que soient les conditions de dépôt de la couche poreuse, des particules sont observées dans les préformes. **Le diamètre des nanoparticules semble diminuer pour les couches déposées à plus haute température alors que la densité augmente. Cependant, les nanoparticules ne sont pas conservées dans les fibres pour les puissances de dépôts supérieures à 1,5.**

L'environnement de l'erbium est le même pour ces fibres et est assimilé à un environnement local de type silicaté. Les pertes optiques obtenues sont raisonnables pour G23. Il faut alors que les nanoparticules soit d'environ 40 *nm* avec une densité de 0,3 %. Elles sont trop importantes pour les autres échantillons possédant des nanoparticules.

Lors du chapitre 2 et de l'étude de la concentration en calcium, en comparant D41 et E25, nous avons vu qu'une puissance plus importante pour le dépôt et une grande gamme de température (ou de puissance) lors de la phase de densification diminuait le diamètre des nanoparticules pour les préformes et la densité était augmentée.

Nous venons de voir que l'influence de la température de dépôt de la couche poreuse a un impact sur la composition et sur la structure des suies et donc sur les nanoparticules. Toutefois, les conditions de densification étant différentes, il est difficile de discerner le rôle exact du dépôt sur les particules. Nous nous proposons dans le paragraphe suivant d'étudier l'influence des cycles thermiques nécessaires à la densification sur les caractéristiques des nanoparticules.

3.3 Influence des cycles thermiques lors de la phase de densification

La densification est l'étape permettant de consolider le dépôt poreux après le dopage. Comme il a été montré dans le paragraphe 3.1, les particules se forment lors de cette phase. Trois séries d'échantillons sont analysées (avec des rétreints identiques) pour lesquels les puissances de chalumeau sont variées ainsi que le nombre de passes afin de modifier les cycles thermiques.

	Nom de l'échantillon	[Agent nucléant] dans la solution (mol/l)	Puissance dépôt	Densification (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)	Rétreint (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)
Série 1	H18	Ca=0,1	1,5	5*1,6/2,4	7*3,5/4,7
	G18	Ca=0,1	1,5	5*1,5/2,3	7*3,5/4,7
Série 2	I21	Mg=0,1	1,4	3x3*2,0/2,4	7*3,5/4,7
	I22	Mg=0,1	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7
	I23	Mg=0,1	1,4	3x7*1,2/2,4	7*3,5/4,7
	G23	Mg=0,1	1,4	4*1,6/2,2	7*3,5/4,7
Série 3	I25	Mg=0,5	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7
	I26	Mg=0,5	1,4	3*2,2/2,4	7*3,5/4,7

TABLE 3.4 – Paramètres de fabrication pour l'étude de l'influence du cycle thermique (puissance et nombre de passe) de la phase de densification.

3.3.1 Influence du cycle thermique lors de la phase de densification pour un dopage au calcium : série 1

Pour cette première série d'analyses, les échantillons sont dopés avec 0,1 mol/l de calcium et 0,01 mol/l d'erbium. Deux échantillons sont comparés avec une très faible variation des cycles thermiques. Les puissances du chalumeau pour H18 sont légèrement plus hautes à chaque passe (environ 50 °C) que pour G18, mais le nombre de passes est le même pour les deux échantillons.

Les images MEB des préformes, présentées sur la Figure 3.16, montrent un contraste du cœur moins important pour G18 (0,28) que pour H18 (0,35), pouvant laisser supposer une concentration en germanium moins importante. Les diamètres des deux cœurs optiques sont égaux et de 630 μm d'après les images MEB. Des nanoparticules sont observées dans les deux échantillons. Leurs distributions de taille sont présentées sur la Figure 3.17. Les deux préformes présentent deux tailles de nanoparticules : des petites en grande quantité et homogènes en taille avec un diamètre moyen de 35 nm (écart type de 10 nm) et de 75 nm (écart type de 20 nm) pour H18 et G18, respectivement. Les plus grosses nanoparticules ont des diamètres moyens de 150 nm (écart type de 56 nm) et de 175 nm (écart type de 67 nm) pour H18 et G18, respectivement. Elles se localisent principalement à l'interface entre la couronne claire et l'intérieur noir. La densité est plus importante pour H18 avec 55.10^{10} particules/ m^2 contre 26.10^{10} particules/ m^2 pour G18. La fraction surfacique correspondant aux nanoparticules est donc de 1,3 % pour H18 et de 0,4 % pour G18.

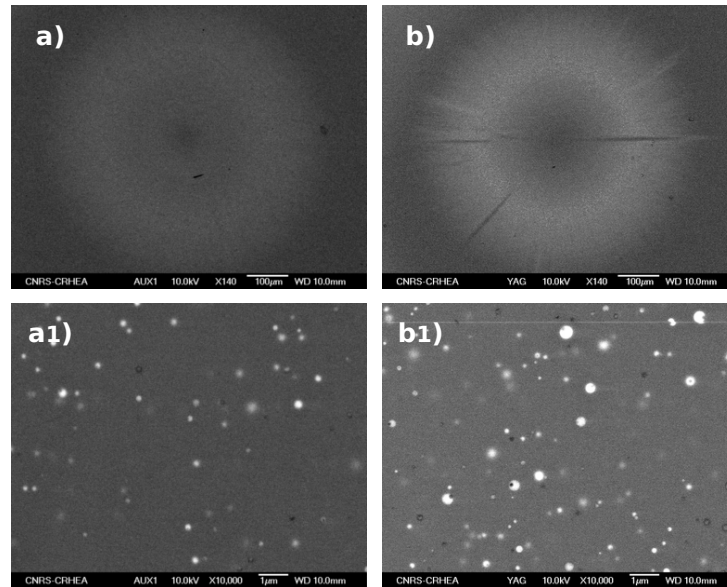


FIGURE 3.16 – Images MEB des préformes G18 a) et a1) et H18 b) et b1) pour différents cycles thermiques. Les images du haut représentent tout le cœur optique. Les images du bas correspondent à un zoom du cœur optique.

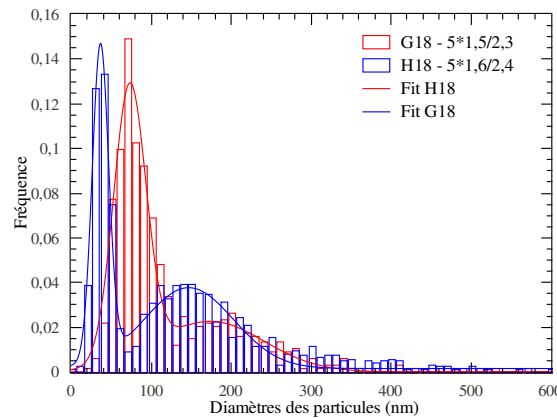


FIGURE 3.17 – Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements dans les préformes pour différents cycles thermiques.

Lors de l'étude des nanoparticules le long de la fabrication (paragraphe 3.1), la phase de densification permettait de former des particules de diamètres importants et le rétreint les particules les plus petites. Avec des températures supérieures d'environ $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à chaque passe, H18 a une densité de grosses particules plus grande et des diamètres plus faible pour les petites particules par rapport à G18. Le rétreint est le même pour les deux échantillons. Il influence les nanoparticules de plus petites tailles (paragraphe 3.1). Nous nous attendions donc à des petites particules similaires. Or, la densité est plus importante et le diamètre plus petit pour H18 (mêmes observations que pour les grosses particules).

3.3.2 Influence du cycle thermique lors de la phase de densification pour un dopage à 0,1 mol/l de magnésium : série 2

Après les différences trop faibles de la première série, cette deuxième série est réalisée avec une plus grande amplitude sur les variations des cycles thermiques de la phase de densification. Trois échantillons sont principalement étudiés I21, I22 et I23. L'échantillon G23 est ajouté à cette analyse. Mais ayant subi un incident de fabrication (coupure de courant), il sera traité de manière indépendante.

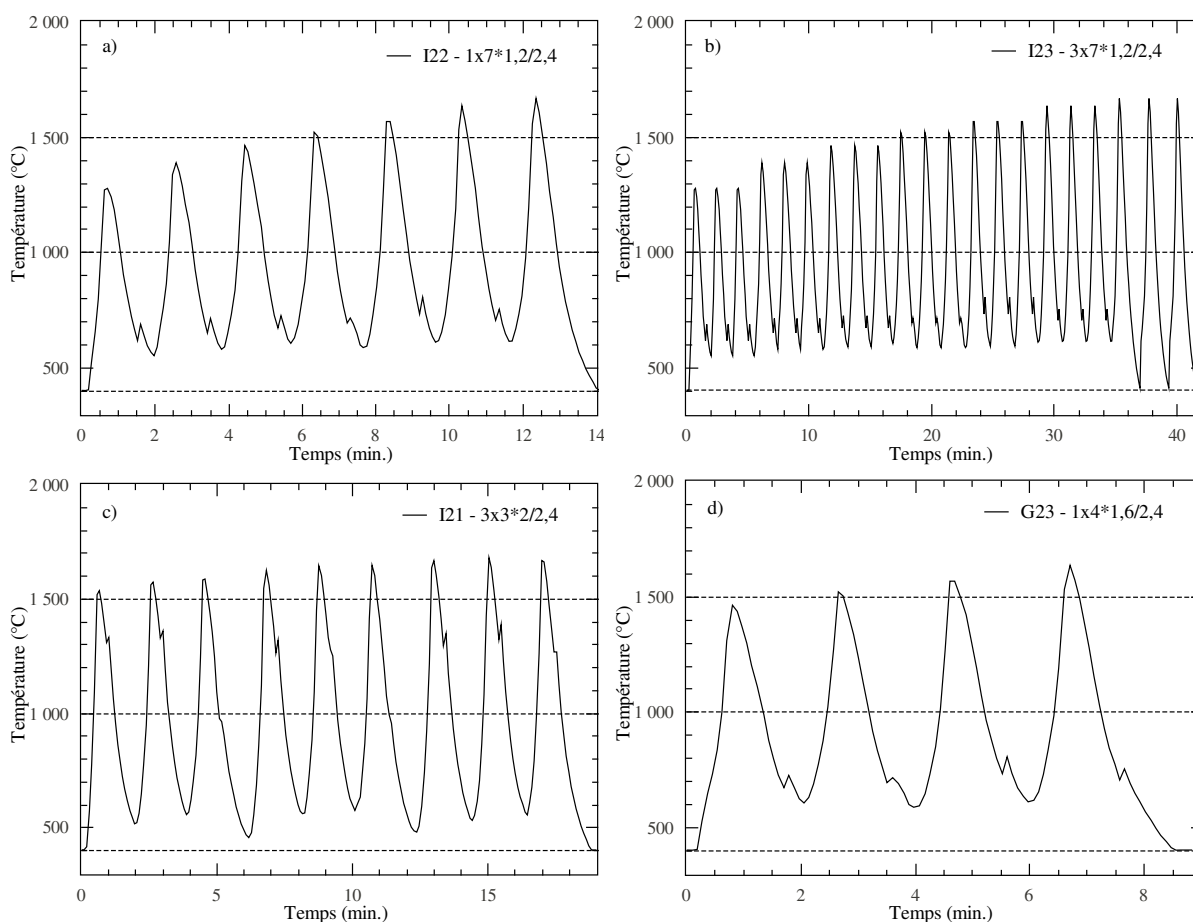


FIGURE 3.18 – Thermopgramme à la surface du tube en un point fixe lors de la phase de densification de I21 a), de I22 b), de I23 c) et de G23 d).

L'échantillon I22 subit une densification dite "classique", c'est-à-dire 7 passes avec une puissance de chalumeau allant de 1,2 à 2,4 correspondant à des températures à la surface du tube allant de 1280 °C à 1670 °C. Pour comprendre si le nombre de passes ou la puissance du chalumeau (égale à la température) est le facteur prépondérant sur les caractéristiques des nanoparticules, chaque passe de I22 est triplée sur la même échelle de puissance (I23) et les trois dernières passes de I22 sont triplées (I21). L'échantillon G23 est densifié en seulement 4 passes avec une puissance variant de 1,6 à 2,2. Ces différents cycles thermiques sont représentés sur la Figure 3.18.

i) Mesures sur les échantillons de préforme

Les images MEB des préformes (Figure 3.19) montrent des cœurs similaires pour I21, I22 et I23 permettant d'estimer un diamètre moyen de $570\ \mu\text{m}$, cohérent avec les mesures effectuées sur les profils d'indice. La tâche claire asymétrique correspond à une évaporation du germanium non uniforme. Les caractéristiques de ces trois préformes sont semblables avec une différence d'indice moyen de $2,85 \cdot 10^{-3}$. L'échantillon G23 est différent avec un contraste moins important sur les images MEB permettant de constater que la quantité de germanium est moindre que dans les trois autres échantillons. Ceci est confirmé par une différence d'indice plus faible ($1,7 \cdot 10^{-3}$), avec un diamètre moyen de $580\ \mu\text{m}$. Chacun de ces échantillons présente des nanoparticules de faible dimension. Les distributions de taille et leurs ajustements sont présentés sur la Figure 3.20 a).

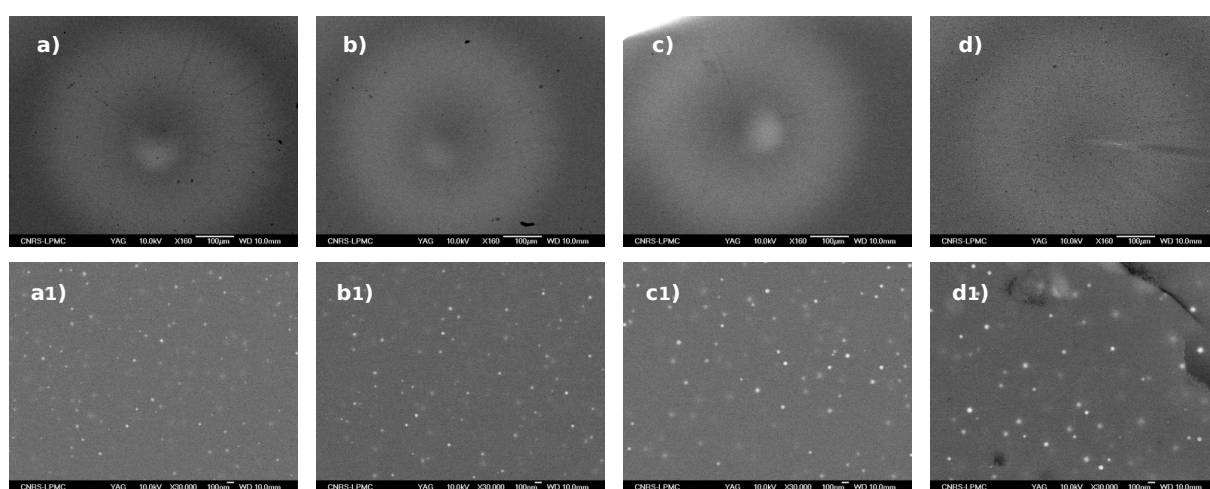


FIGURE 3.19 – Images MEB des préformes I21 a) et a1), I22 b) et b1), I23 c) et c1) et G23 d) et d1) pour différents cycles thermiques. Les images du haut représentent le cœur optique. Les images du bas correspondent à un zoom du cœur optique.

L'échantillon I22, qui a une phase de densification dite "classique", possède la densité la plus importante avec $485 \cdot 10^{10}$ particules/ m^2 . L'ajustement de l'histogramme (bleu de la Figure 3.20 a)) est centré sur $30\ \text{nm}$ (écart type de $10\ \text{nm}$), correspondant à une fraction surfacique de $0,4\ \%$. Si chaque passe de densification est triplée (I23), cela engendre des diamètres plus importants des nanoparticules avec une moyenne à $40\ \text{nm}$ (écart type de $11\ \text{nm}$). La densité est un peu moins importante avec $430 \cdot 10^{10}$ particules/ m^2 , correspondant à une fraction surfacique de $0,7\ \%$. Si la densification est réalisée à haute température (I21), le diamètre moyen des particules est le plus faible avec une valeur de $20\ \text{nm}$ (écart type de $7\ \text{nm}$). La densité de $255 \cdot 10^{10}$ particules/ m^2 induit une faible fraction surfacique de particules de $0,2\ \%$.

Les résultats de G23 présentent un diamètre moyen des nanoparticules de $50\ \text{nm}$ (écart type de $15\ \text{nm}$), plus élevé que pour les trois autres échantillons. La densité de $325 \cdot 10^{10}$ particules/ m^2 induit une très forte fraction surfacique de $0,9\ \%$. Le nombre de passes est le plus faible, mais cela permet d'obtenir un fort taux de particules avec un diamètre bien plus important que pour les trois autres échantillons. Les passes inférieures à $1500\ ^\circ\text{C}$ sont moins nombreuses, ce qui explique la densité plus faible par rapport I22.

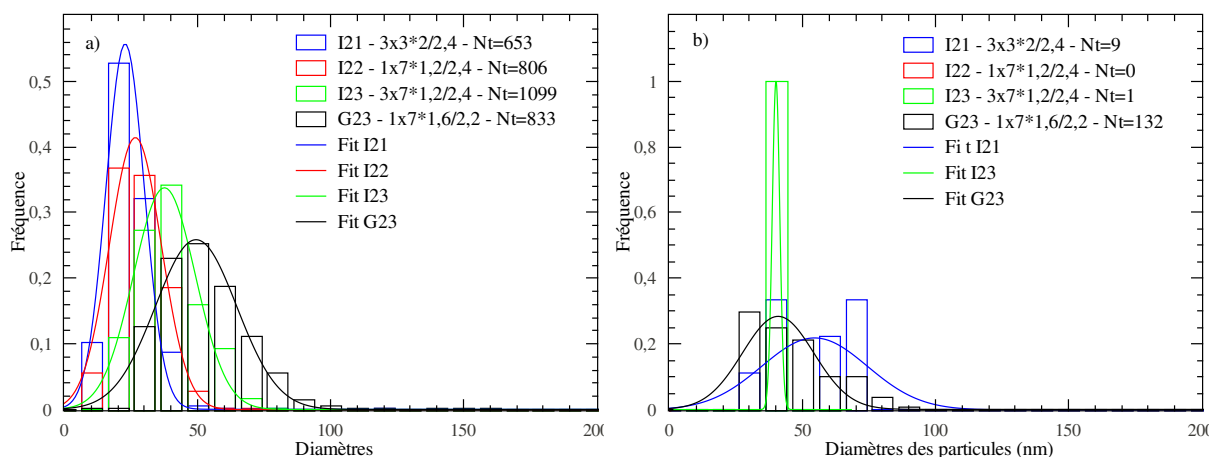


FIGURE 3.20 – Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements pour différents cycles thermiques lors de la phase de densification, sur les préformes a) et sur les fibres optiques b).

Échan.	Densification (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particule / m ²)	Fraction surfacique (%)
I21	3x3*2,0/2,4	20 (7)	255.10 ¹⁰	0,2
I22	7*1,2/2,4	30 (10)	485.10 ¹⁰	0,4
I23	3x7*1,2/2,4	40 (11)	430.10 ¹⁰	0,7
G23	4*1,6/2,4	50 (15)	325.10 ¹⁰	0,9

TABLE 3.5 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des préformes pour différentes cycles thermiques lors de la phase de densification.

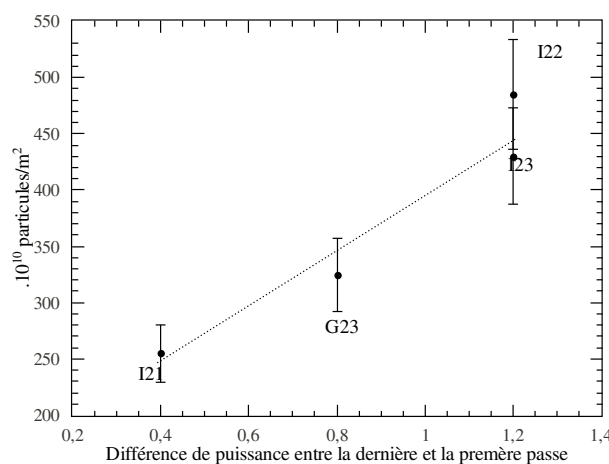


FIGURE 3.21 – Évolution de la densité de nanoparticules dans la préforme en fonction de la différence de puissance lors de la phase de densification.

Dans cette série, la variation des paramètres de densification influence peu le diamètre final des particules dans la préforme. En revanche, la densité est plus faible lorsque la densification n'est réalisée qu'avec les passes à hautes température. Cela pourrait indiquer que la température de nucléation serait inférieure à 1500 °C (température à la surface du tube).

ii) Mesures sur les échantillons de fibre

L'étirage a un rôle important dans cette série. En effet des nanoparticules ne sont plus présentes dans les fibres optiques. Pour l'échantillon de fibre I22, aucune nanoparticule n'est observée au microscope électronique, induisant la possibilité qu'il n'y en ait plus. Sur les surfaces étudiées en microscopie de I23, seule une particule a été observée et une dizaine de particules pour I21. Concernant l'échantillon G23, des nanoparticules sont observées. Le diamètre moyen est de 40 nm. Il est plus faible que dans la préforme. La densité est également inférieure à celle de la préforme avec 119.10^{10} particules/m² conduisant à une fraction surfacique 3,4 fois moins importante que dans la préforme (0,27 %).

L'absorption de l'erbium pour les quatre échantillons est présentée sur la Figure 3.22 a) et permet d'estimer une concentration en erbium de l'ordre de 400 ppm pour I21, I22, I23 et G23. Une remontée est observée pour les échantillons I21, I22 et I23 à partir de 1250 nm due à l'absorption de l'erbium et aux pertes aux courbures. Les mesures d'atténuation (Figure 3.22 b)) pour les trois fibres I21, I22 et I23, sont similaires et de l'ordre de 0,02 dB/m à 1150 nm. Les pertes pour G23 sont plus importantes dues à la présence des nanoparticules.

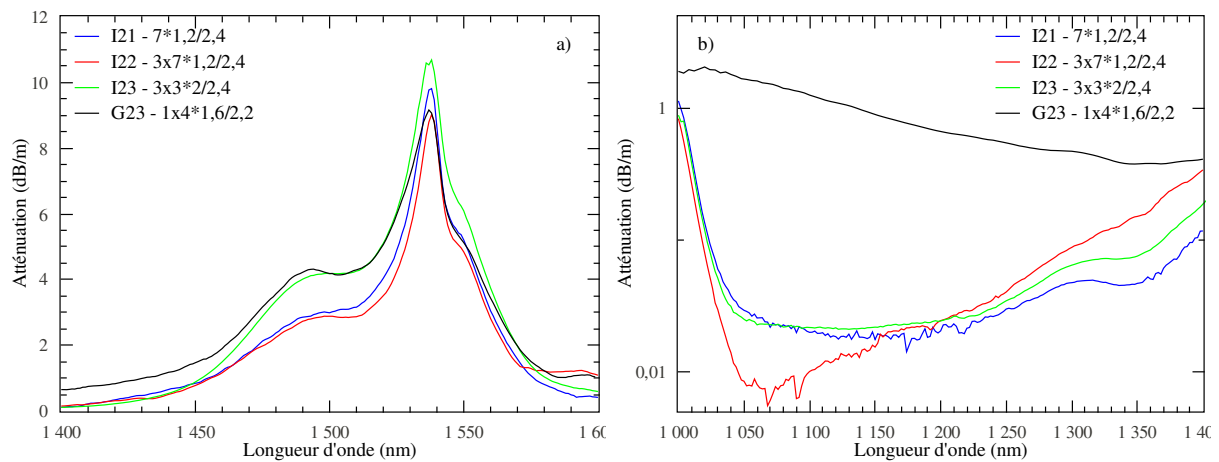


FIGURE 3.22 – a) Mesures d'absorption de l'erbium pour les fibres I21 (bleu), I22 (rouge), I23 (vert) et G23 (noir). b) Mesures des pertes pour les fibres I21 (bleu), I22 (rouge), I23 (vert) et G23 (noir).

Les spectres d'émission de fluorescence à 1530 nm (Figure 3.23 a)) permettent de constater que l'environnement de l'erbium est similaire pour les quatre fibres. La position du maximum est à 1536 nm et la FWHM de 23 nm. Ces résultats montrent que l'erbium est dans un environnement localement silicaté [23]. Les déclins sont également similaires. Leurs ajustements par une exponentielle (plus une constante pour G23) permet d'obtenir des temps de vie équivalent à une fibre germano-phospho-silicaté sans agent nucléant (E24). Il est de 11,5 ms pour I21, I22 et I23 et légèrement plus faible pour G23 avec 10,7 ms.

En faisant varier les conditions de densification, nous avons obtenu des nanoparticules dont le diamètre, dans les préformes, varie peu et reste inférieur à 50 nm. Comme il a déjà été observé précédemment, l'étirage tend à annuler ces nanoparticules de petite taille. L'erbium présente les

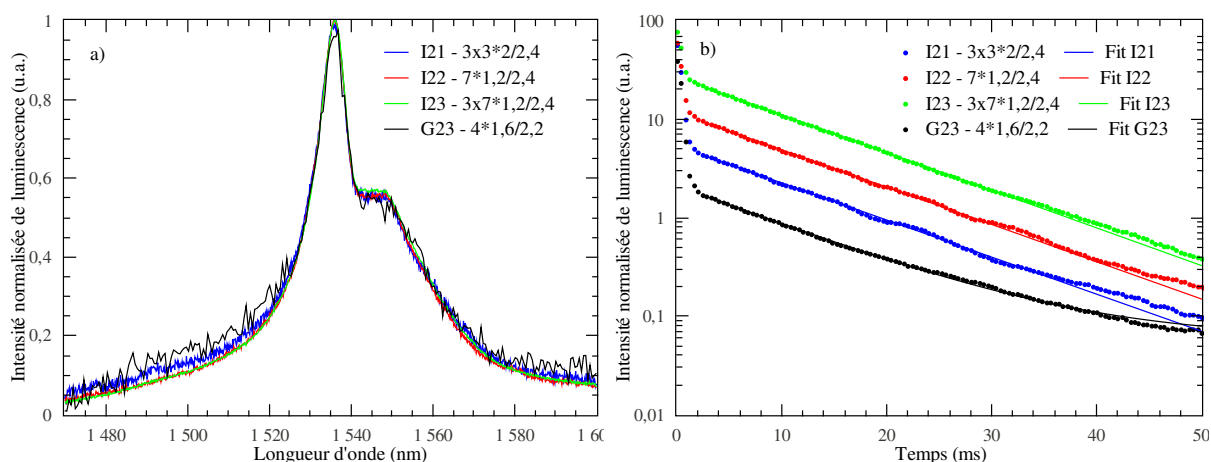


FIGURE 3.23 – a) Spectres d'émission de fluorescence à 1530 nm après excitation à 980 nm à température ambiante pour différents cycles thermiques lors de la phase de densification. b) Déclin de la fluorescence à 1530 nm avec leurs ajustements pour différents cycles thermiques lors de la phase de densification.

même propriétés spectroscopiques, similaires à celles observées dans un silicate.

3.3.3 Influence du cycle thermique lors de la phase de densification pour un dopage à 0,5 mol/l de magnésium : série 3

Afin de s'assurer de conserver les nanoparticules dans les fibres optiques, la concentration en magnésium est augmentée à 0,5 mol/l. Ainsi la détection sera plus évidente. Le dépôt poreux de I25 est densifié en 7 passes, tandis que pour I26 seules les 3 dernières passes sont effectuées comme le montrent les thermogrammes suivants.

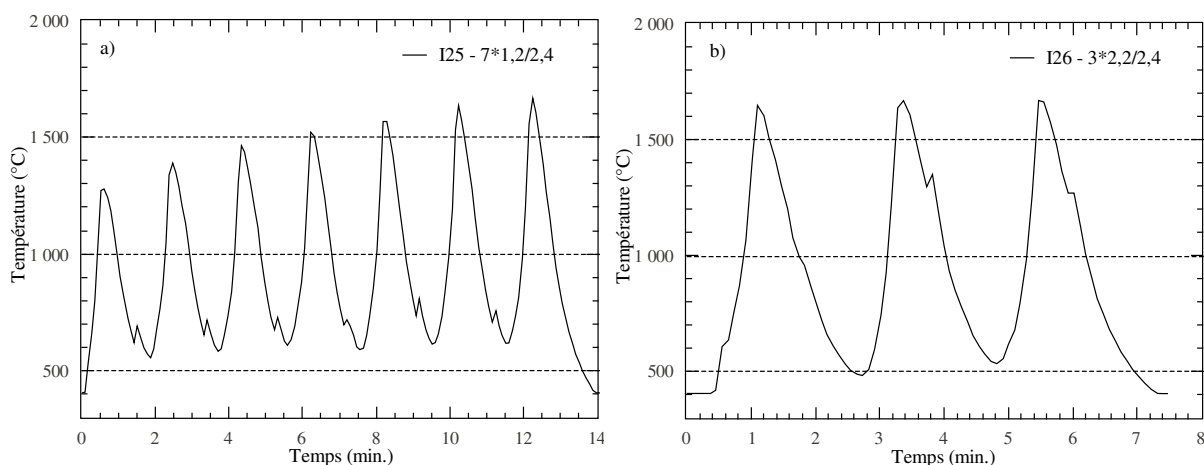


FIGURE 3.24 – Thermopgrammes à la surface du tube en un point fixe lors de la phase de densification de I25 a), de I26 b).

Les images MEB des préformes (Figure 3.25) montrent une répartition chimique du germanium et des contrastes comparables (0,28) dans les deux cœurs. Les diamètres des cœurs d'après les images MEB sont de l'ordre de 630 μm . Cette mesure est en accord avec les mesures de diamètre obtenues par les profils d'indice qui sont de 625 μm . La différence d'indice est de $5 \cdot 10^{-3}$.

Les caractéristiques géométriques des deux préformes sont équivalentes. Les nanoparticules présentent également des similitudes avec la présence de trous et de particules blanches.

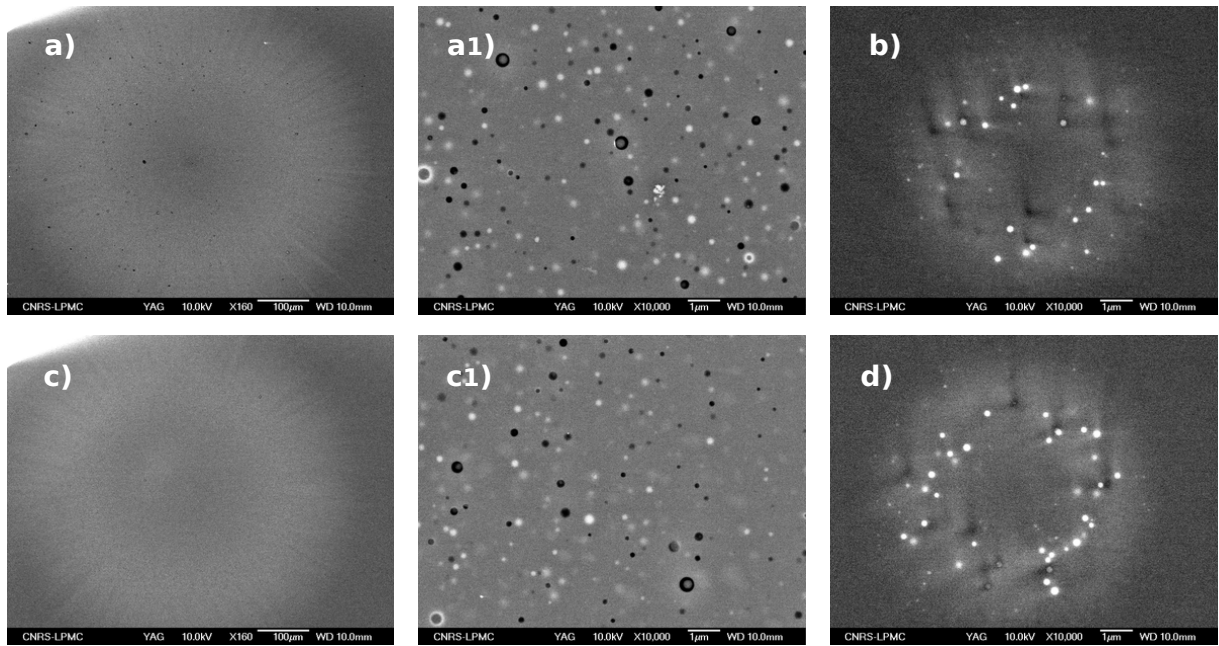


FIGURE 3.25 – Images MEB des préformes I25 a) et a1) et I26 c) et c1), et des fibres I25 b) et I26 d) pour différents cycles thermiques. La colonne centrale correspond aux zooms des cœurs optiques des préformes.

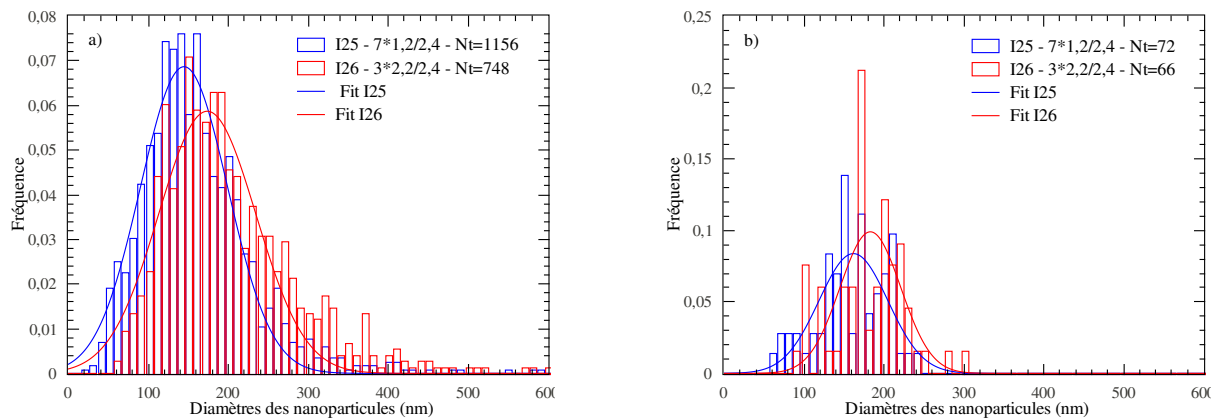


FIGURE 3.26 – Histogrammes des distributions de tailles et de leurs ajustements pour différents cycles thermiques lors de la phase de densification, sur les préformes a) et sur les fibres optiques b).

Les distributions de taille présentées sur la Figure 3.26 a) permettent de constater que le diamètre est légèrement plus important dans le cas de l'échantillon I26 avec un diamètre moyen de 175 nm (écart type de 60 nm), que pour I25 où il est de 145 nm (écart type de 55 nm). La densité est en revanche plus importante pour I25 que I26, avec 162.10^{10} particules/m² et 80.10^{10} particules/m², respectivement. Les fractions surfaciques sont ainsi de 4 % et de 3 %. Ces résultats laissent présager que les 4 passes supplémentaires de I25 permettent essentiellement une augmentation de la densité. L'augmentation de la densité pour I25 est en accord avec la

conclusion de la série précédente. I26 reste moins longtemps à une température inférieure à 1500 °C d'où une densité plus faible. Ces caractéristiques sont rassemblées dans la Table 3.6.

Échan.	Densification	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
I25	7*1,2/2,4	145 (55)	162.10 ¹⁰	4	160 (43)	63.10 ¹⁰	1,4
I26	2*2,2/2,4	175 (60)	80.10 ¹⁰	3	180 (38)	52.10 ¹⁰	1,4

TABLE 3.6 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des préformes et des fibres pour différents cycles thermiques lors de la phase de densification

Après étirage, les images MEB de la Figure 3.25 b) et d) montrent des cœurs similaires avec la présence de particules dans l'anneau. Les caractéristiques géométriques obtenues par les profils d'indice sont analogues (diamètre de cœur de 7,7 μm et différence d'indice de $2,9 \cdot 10^{-3}$) et le diamètre des cœurs optiques est de 7,7 μm d'après les images MEB. Les positions des deux gaussiennes pour l'ajustement des distributions de taille (Figure 3.26 b)) peuvent être considérées comme équivalentes aux préformes avec des diamètres moyens établis à 160 nm (écart type de 43 nm) pour I25 et à 180 nm (écart type de 38 nm) pour I26. La fibre I26 présente moins de nanoparticules que dans la préforme avec $52 \cdot 10^{10}$ particules/m². Cette variation est plus importante pour I25 où le nombre est 2,5 fois plus important avec $63 \cdot 10^{10}$ particules/m². Ces caractéristiques proches pour les deux fibres permettent d'obtenir des fractions surfaciques identiques de 1,4 % pour I25 et I26, respectivement. L'étirage modifie peu les diamètres des particules et conduit à des densités comparables entre I25 et I26 mais plus basses que dans la préforme (Table 3.6).

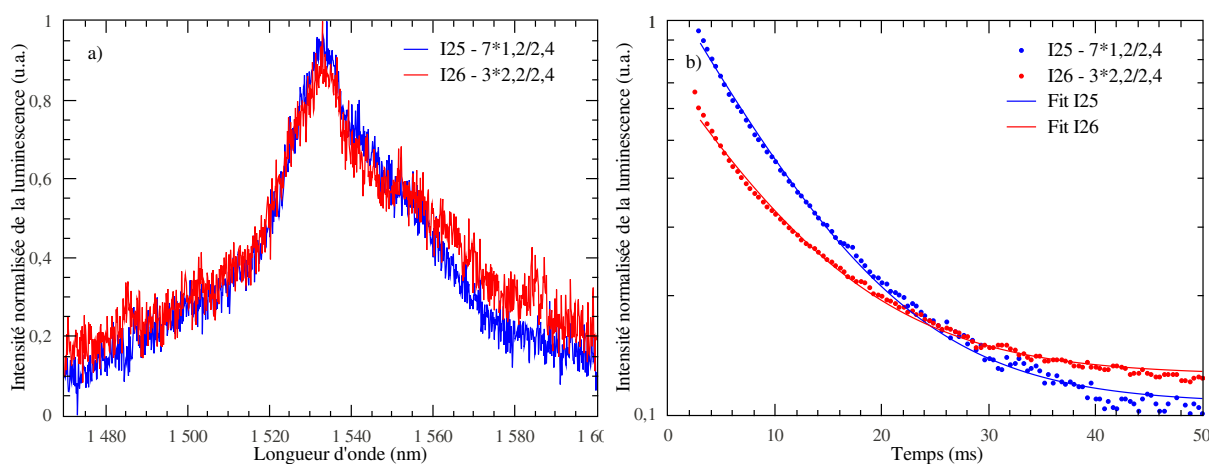


FIGURE 3.27 – a) Spectres d'émission de fluorescence à 1550 nm sous excitation à 980 nm des fibres I25 (bleu) et I26 (rouge) sur une longueur de 5 cm à température ambiante. b) Déclins de fluorescence à 1550 nm sous excitation à 980 nm des fibres I25 (bleu) et I26 (rouge) sur une longueur de 5 cm à température ambiante.

La taille importante des nanoparticules induit malheureusement trop de pertes. Une atténuation similaire est obtenue pour les deux fibres avec des pertes estimées à 60 dB/m à 1250 nm. L'environnement de l'erbium est étudié par les mesures d'émission à température ambiante (Figure 3.27 a)). Les spectres entre les deux fibres sont similaires, pouvant être interprétés comme

des environnements locaux équivalents. Les spectres d'émission présentent quelques modifications par rapport à une émission sans nanoparticule, la FWHM est augmentée de 50 % par rapport à une fibre sans agent nucléant E24, correspondant à 41 nm pour I25 et 47 nm pour I26. Ces largeurs sont en accord avec celles trouvées dans un cristal de magnésium [92]. Une bande à 1560 nm peut laisser penser à un environnement phosphaté. Cependant, le bruit important présent sur ces mesures ne nous permet pas d'identifier une bande à 1500 nm. Les maximums sont à 1534 nm. Les déclin (Figure 3.27 b)) ont des intensités très faibles dues aux fortes présences des nanoparticules. Les déclin sont ajustés avec une exponentielle plus une constante, ils sont différents pour I25 et I26. En effet, l'ajustement donne un temps de vie de 8,5 ms pour I25 et de 9,2 ms pour I26. Ces mesures de durée de vie sont proches de celle d'un phosphate.

L'étude de l'évolution des nanoparticules au cours de la fabrication a montré que les nanoparticules sont formées dès la phase de densification. Plusieurs séries d'échantillons sont réalisées dans le but d'évaluer l'influence sur les caractéristiques des nanoparticules des cycles thermiques nécessaires à densifier le dépôt poreux. De plus, lors de cette étude, de grosses particules semblaient être obtenues lors de cette phase sans évolution importante au cours des passes suivantes.

Ces cycles thermiques ne semblent pas influencer le diamètre des nanoparticules. Nous avons pu observer que lorsque les traitements thermiques inférieurs à 1500 °C sont plus nombreux, la densité de nanoparticules est plus importante.

Ces conclusions sont tirées en faisant varier les conditions de densification. Toutefois, les effets observés peuvent aussi être influencés par l'étape suivante même si nous avons cherché à garder celle-ci identique. Dans le paragraphe suivant nous allons nous focaliser sur l'étape suivant la densification : le rétreint.

3.4 Influence des cycles thermiques lors de la phase du rétreint

Le rétreint est l'étape consistant à la fermeture du tube afin d'obtenir la préforme. D'un point de vue fabrication, la vitesse du chalumeau est réduite et sa puissance augmentée (équivalent à la température) au fur et à mesure des passes. Cependant, l'amplitude de variations sur ces traitements thermiques est faible. Lors de l'étude de l'évolution des nanoparticules au cours de la fabrication, les cycles thermiques associés au rétreint montraient une forte densité pour les premières passes puis une augmentation des diamètres lors des passes suivantes. Le tableau suivant regroupe les caractéristiques de fabrication des différentes séries étudiées.

3.4.1 Influence du cycle thermique lors de la phase de rétreint pour un dopage avec 0,1 mol/l de calcium : série 1

Dans cette première série, le phosphore est seulement présent dans la gaine. Cela provoque des modifications sur la position des nanoparticules (paragraphe 2.2). Les conditions de dépôt

	Nom de l'échantillon	[Agent nucléant] dans la solution (mol/l)	Puissance dépôt	Densification (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)	Rétreint (Nbr de passes * Puissance Mini/Maxi)
Série 1	E33	Ca=0,1	1,8	9*1,3/3	5*3,5/4,5
	E31	Ca=0,1	1,8	9*1,3/3	5*3,5/4
	E30	Ca=0,1	1,8	9*1,3/3	4*3,5/4
Série 2	D28	Ca=1	1,7	7*1,5/2,9	10*3,5/4
	D30	Ca=1	1,7	7*1,5/2,9	6*3,5/4,5
Série 3	I25	Mg=0,5	1,4	7*1,2/2,4	7*3,5/4,7
	J13	Mg=0,5	1,4	7*1,2/2,4	4*3,5/4

TABLE 3.7 – Paramètres de fabrication pour l'étude de l'influence du cycle thermique lors de la phase de rétreint.

et de densification sont similaires pour les trois échantillons dopés avec 0,1 mol/l de calcium et 0,01 mol/l d'erbium (sauf pour E30 où la concentration est de 0,002 mol/l). Les quatre premières passes du rétreint sont les mêmes pour les trois échantillons :

- une vitesse de 15 cm/min et une puissance de 3,5
- une vitesse de 12 cm/min et une puissance de 4
- une vitesse de 10 cm/min et une puissance de 4
- une vitesse de 8 cm/min et une puissance de 4

La préforme E30 est fermée au bout de ces quatre passes. Pour E33, la cinquième passe, arrière, est réalisée avec une vitesse de -3 cm/minute et une puissance de 4,5. La cinquième passe de E31 est à la même vitesse que E33 mais à une puissance plus faible (4).

i) Mesures sur les échantillons de préforme

La différence d'indice pour ces trois échantillons est la même, $3,2 \cdot 10^{-3}$, et le diamètre du cœur est sensiblement le même entre 550 μm et 585 μm . Ceux obtenus par MEB sont d'environ 600 μm pour E33 et E30. Le diamètre du cœur de E31 a été estimé dans un échantillon de la goutte obtenu lors de l'étirage. Il a été mesuré à 460 μm , soit un diamètre de cœur estimé à 615 μm dans la préforme. L'aspect des cœurs est identique pour les trois images MEB présentées sur la Figure 3.28. Des nanoparticules sont observées dans les cœurs (en grand nombre mais de petites tailles) et dans la gaine (en quantité moins importante mais en diamètre plus important) ce qui est dû à l'absence de phosphore dans le cœur.

Le diamètre moyen des nanoparticules dans le cœur est sensiblement le même et de l'ordre de 54 nm comme le montre l'histogramme a) de la Figure 3.29. Une différence est observée sur la densité. Pour l'échantillon E30, 4 passes de rétreint, la densité est la plus petite avec $185 \cdot 10^{10}$ particules/m². Si une passe est rajoutée (E31), elle est augmentée avec $260 \cdot 10^{10}$ particules/m² et si la puissance est légèrement augmentée (E33), la densité augmente à $300 \cdot 10^{10}$ particules/m². L'ajout d'une passe ainsi que l'augmentation de 0,5 sur la puissance du chalumeau influe sur la densité des nanoparticules (Table 3.8).

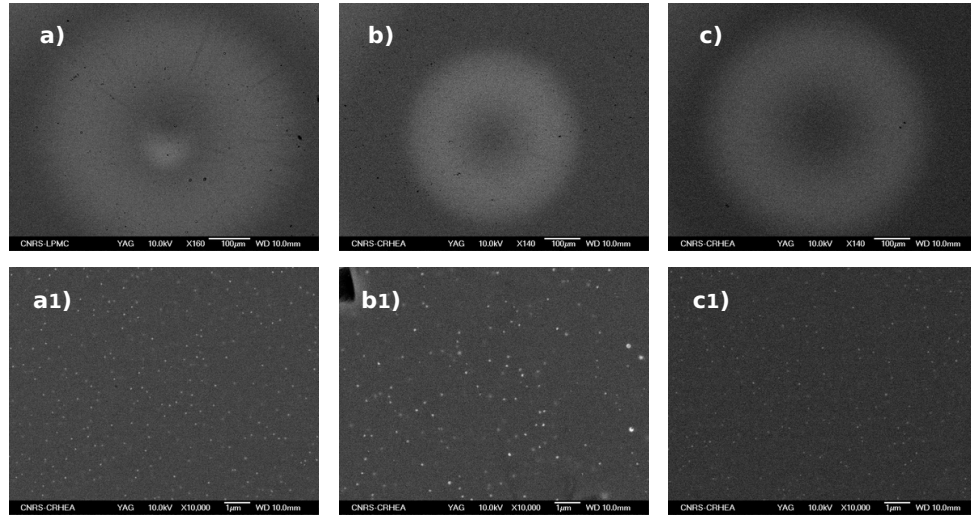


FIGURE 3.28 – Images MEB des préformes E33 a) et a1), E31 b) et b1) et E30 c) et c1) pour différents cycles thermiques lors du rétreint. Les images du haut représentent le cœur optique. Les images du bas correspondent à un zoom du cœur optique.

Les nanoparticules présentes dans la gaine ont des diamètres plus importants que dans les cœurs (Figure 3.29 b)). Le diamètre varie en fonction de la dernière passe de rétreint, mais pas de manière croissante ou décroissante. Les gaussiennes sont centrées à 50 nm (écart type de 13 nm), 80 nm (écart type de 21 nm) et 70 nm (écart type de 14 nm) pour E33, E31 et E30, respectivement. La densité évolue de manière croissante avec l'augmentation de la dernière passe, mais avec une augmentation plus importante entre l'échantillon E30 à E31 par rapport aux nanoparticules du cœur (Table 3.8).

De manière globale, l'échantillon E33 (dernière passe de rétreint à 4,5) présente des tailles plus faibles avec une gaussienne centrée sur 40 nm et avec un très faible écart type de 10 nm , la densité reste la plus importante avec 150.10^{10} particules/ m^2 . La diminution du chalumeau de 4,5 à 4 (E31), décale la gaussienne à 55 nm , mais les distributions du cœur et de la gaine restent distinctes. La densité est diminuée à 105.10^{10} particules/ m^2 . Si la dernière passe n'a pas lieu (E30), les distributions de tailles du cœur et de la gaine se recouvrent, le diamètre moyen est de 55 nm , le même que pour l'échantillon E31, la densité est de 55.10^{10} particules/ m^2 (Table 3.8).

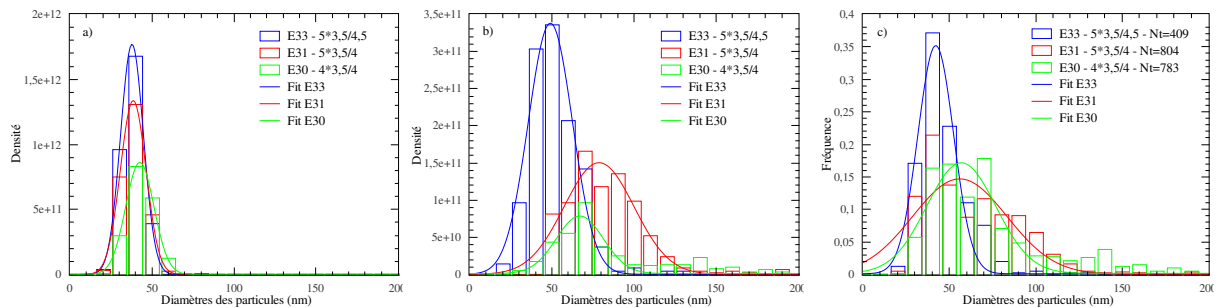


FIGURE 3.29 – Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements pour différents cycles thermiques lors de la phase de rétreint, sur les préformes E33, E31 et E30, dans le cœur a), dans la gaine b) et sur l'ensemble de la préforme c).

Échan.	Rétreint	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
E30	4*3,5/4	cœur : 40 (10), gaine : 70 (14), ensemble : 55 (20)	cœur : 185.10^{10} , gaine : 40.10^{10} , ensemble : 55.10^{10}	cœur : 0,4, gaine : 0,3, ensemble : 0,3
E31	5*3,5/4	cœur : 40 (10), gaine : 80 (21), ensemble : 55 (30)	cœur : 260.10^{10} , gaine : 80.10^{10} , ensemble : 105.10^{10}	cœur : 0,4, gaine : 0,5, ensemble : 0,5
E33	5*3,5/4,5	cœur : 40 (10), gaine : 50 (13), ensemble : 40 (10)	cœur : 310.10^{10} , gaine : 115.10^{10} , ensemble : 150.10^{10}	cœur : 0,4, gaine : 0,3, ensemble : 0,3

TABLE 3.8 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des préformes pour différents cycles thermiques lors de la phase de rétreint.

ii) Mesures sur les échantillons de fibre

Après étirage des préformes, les observations des fibres par MEB sont présentées sur la Figure 3.30. Les nanoparticules ne sont présentes que dans la gaine. Les diamètres des cœurs optiques vont de $6,5 \mu\text{m}$ pour E30 à $8,5 \mu\text{m}$ pour E31 en passant par $7 \mu\text{m}$ pour E33.

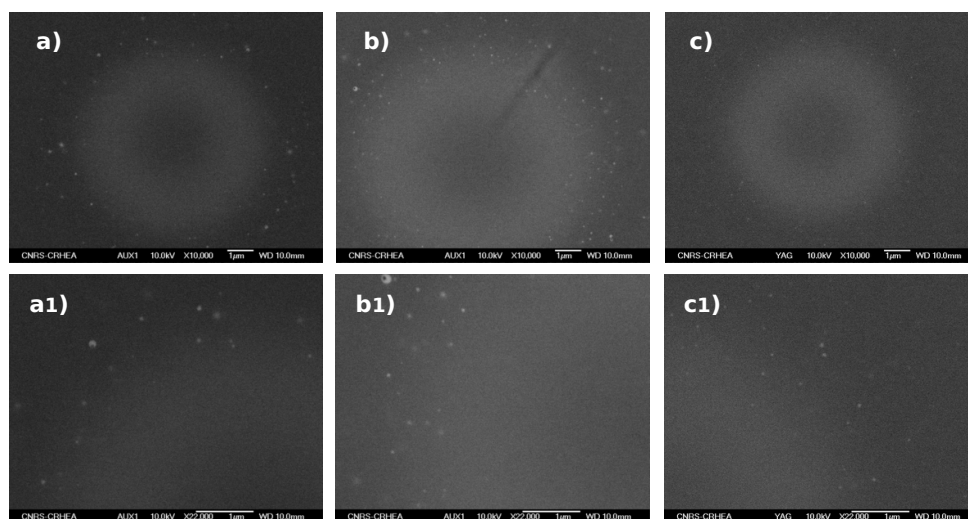


FIGURE 3.30 – Images MEB des fibres E33 a) et a1), E31 b) et b1) et E30 c) et c1) pour différents cycles thermiques lors du rétreint. Les images du haut représentent le cœur optique. Les images du bas correspondent à un zoom du cœur optique.

Les distributions de taille réalisées sur l'ensemble des fibres optiques (Figure 3.31) sont différentes de celles obtenues sur les préformes, les caractéristiques sont présentées dans la Table 3.9. Pour ces échantillons, la surface analysée est étendue jusqu'à la gaine (présence des particules) et non jusqu'au cœur comme pour les autres échantillons. La taille moyenne des particules pour E33 est de 65 nm , pour E31 de 50 nm et pour E30 de 50 nm . La densité de particule est plus faible

dans les fibres que dans les préformes. Pour l'échantillon E30 (sans la dernière passe de rétreint), la densité est de 60.10^{10} particules/m², celle de E31 est de 60.10^{10} particules/m² et de 54.10^{10} particules/m² pour E33. En soustrayant l'histogramme de la fibre à celui de la préforme (dans le cœur et dans la gaine) nous obtenons les histogrammes de la Figure 3.32. Nous constatons que sur les trois échantillons, la très grande majorité des particules se trouvant dans le cœur est annulée (histogramme a) de la Figure 3.32). Si la soustraction d'histogrammes est réalisée entre la fibre et les nanoparticules de la gaine (histogramme b) de la Figure 3.32), des particules disparaissent et d'autre apparaissent. Pour l'échantillon E33, des particules inférieures à 70 nm disparaissent et d'autre avec des diamètres supérieurs apparaissent. L'observation inverse se produit pour E31 et E30.

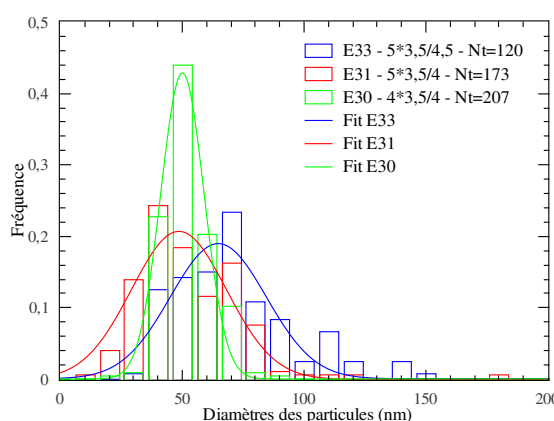


FIGURE 3.31 – Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements pour différents cycles thermiques lors de la phase de rétreint, sur les fibres E33, E31 et E30.

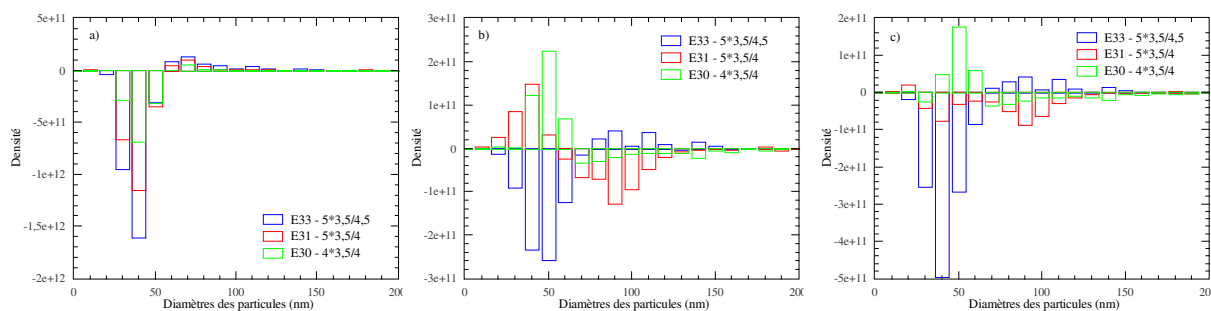


FIGURE 3.32 – Histogrammes des distributions de taille correspondant à l'influence de l'étréage obtenue par la soustraction de l'histogramme de la fibre par celui de la préforme dans le cœur a), dans la gaine b) et sur l'ensemble c) pour différentes phases de rétreint.

Échan.	Rétreint	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
E30	4*3,5/4	50 (12)	60.10^{10}	0,16
E31	5*3,5/4	50 (22)	60.10^{10}	0,17
E33	5*3,5/4,5	65 (18)	60.10^{10}	0,27

TABLE 3.9 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des fibres pour différents cycles thermiques lors de la phase de rétreint.

3.4.2 Influence du cycle thermique lors de la phase de rétreint pour un dopage avec 1 mol/l de calcium : série 2

Dans cette série, le phosphore est présent dans le cœur optique ainsi que dans la gaine. Le dopage en solution est réalisé avec 1 mol/l de calcium et 8.10^{-4} mol/l de thulium. Le premier échantillon D28 est rétreint en 10 passes avec une puissance de chalumeau allant de 3,5 à 4 alors que pour D30 seulement 6 passes sont réalisées. Seules des fibres sont analysées, car nous ne disposons plus d'échantillon de préforme D28.

La différence d'indice est de $5,5.10^{-3}$. Les mesures sur les fibres optiques estiment un diamètre de $7\mu m$. Les images MEB (Figure 3.33) montrent des diamètres de cœur de $7,5\mu m$, avec des contrastes identiques de 0,2. Des nanoparticules sont observées sur les deux couronnes optiques.

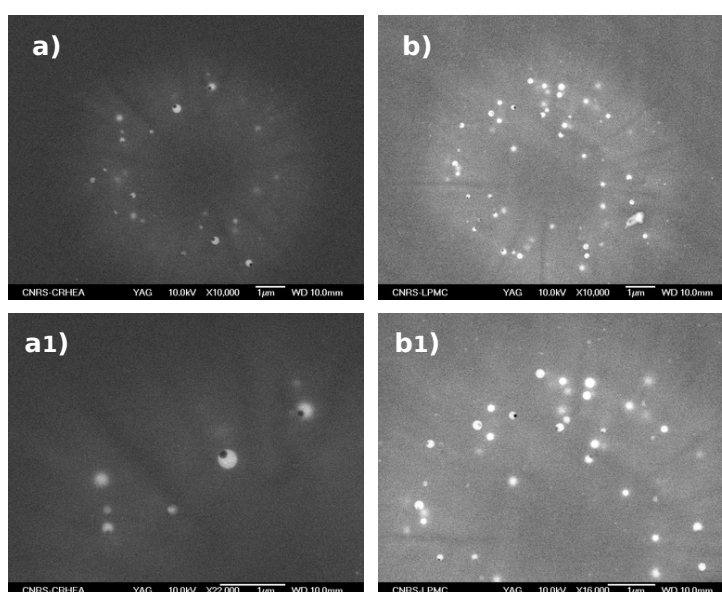


FIGURE 3.33 – Images MEB des fibres D28 a) et a1) et D30 b) et b1) pour différents cycles thermiques lors du rétreint. Les images du haut représentent le cœur optique. Les images du bas correspondent à un zoom du cœur optique.

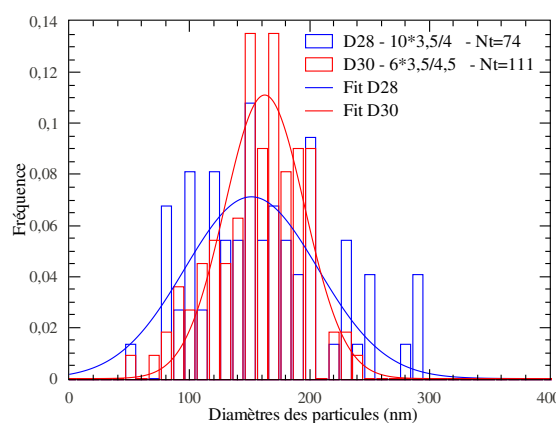


FIGURE 3.34 – Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements pour différents cycles thermiques lors de la phase de rétreint, sur les fibres D28 (bleu) et D30 (rouge).

L'histogramme des tailles des deux fibres (Figure 3.34) montre des distributions comparables avec une gaussienne centrée à 150 nm (écart type de 55 nm) pour D28 et à 160 nm (écart type 33 nm) pour D30. La densité contrairement, à la série précédente, est plus importante pour D30 (6 passes de rétreint) avec $83,8 \cdot 10^{10}$ particules/ m^2 contre $55,8 \cdot 10^{10}$ particules/ m^2 pour l'échantillon D28 avec 10 cycles thermiques. Comme dans la série précédente, le changement de rétreint ne modifie quasiment pas le diamètre des particules.

3.4.3 Influence du cycle thermique lors de la phase de rétreint pour un dopage avec $0,5\text{ mol/l}$ de magnésium : série 3

Dans cette série le calcium est remplacé par du magnésium avec $0,5\text{ mol/l}$ et le thulim par de l'erbium avec $0,01\text{ mol/l}$ dans la solution de dopage. L'échantillon I25 est rétreint suivant un cycle thermique classique (pour la réalisation de nos fibres). 7 passes sont réalisées avec une puissance allant de 3,5 à 4,7. L'échantillon J13 est réalisé avec 4 passes d'une puissance de 3,5 à 4 mais avec une vitesse de chalumeau plus lente. Ces caractéristiques de fabrication sont présentées dans la Table 3.7. Ces différents cycles thermiques sont représentés sur la Figure 3.35. Cette différence permet dans I25 d'avoir des temps de traitement thermique plus longs (sur toute la phase de rétreint). Les refroidissements sont plus rapides dûs à une vitesse de chalumeau plus rapide. La différence de vitesse entre les deux échantillons permet d'obtenir des refroidissements plus bas dans le cas de l'échantillon J13 (la température minimum de détection du pyromètre est de $420\text{ }^\circ\text{C}$ d'où les paliers observés après chaque passe).

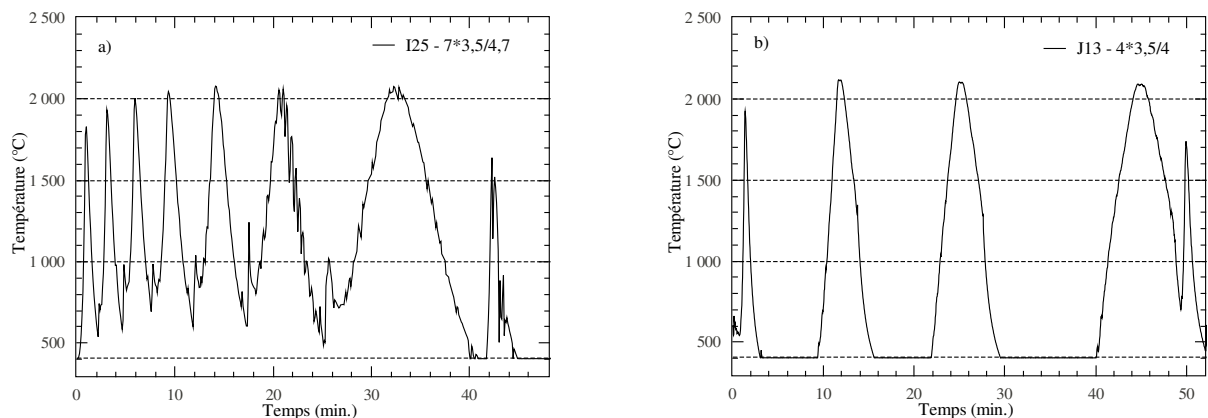


FIGURE 3.35 – Thermogramme à la surface du tube en un point fixe lors de la phase de rétreint de I25 a) et de J13 b).

i) Mesures sur les échantillons de préforme

Les images MEB des préformes sont présentées sur la Figure 3.36 a), a1), b) et b1). Le contraste est plus important pour I25 avec une valeur de 0,3 et 0,18 pour J13. L'échantillon J13 présente une petite couronne interne induisant une distribution non homogène sur l'axe radial. Des nanoparticules sont observées dans les deux échantillons. Il est à noter que 65 % des particules sont arrachées lors du polissage de I25, alors qu'aucune ne l'est pour J13.

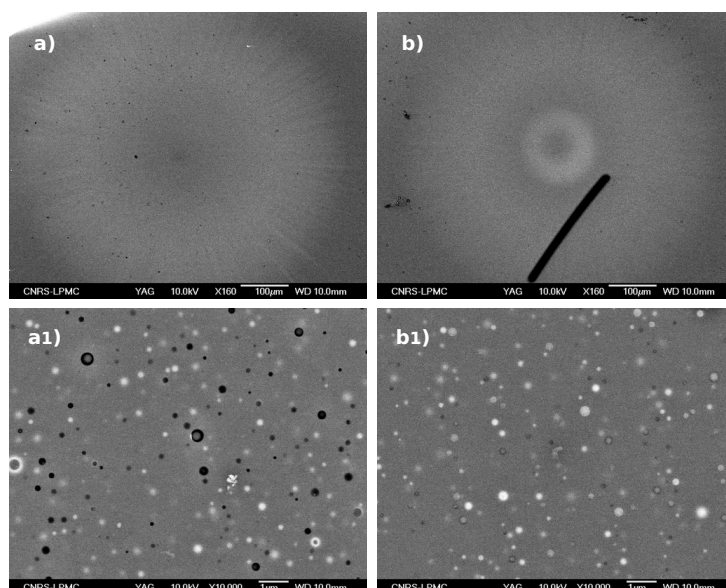


FIGURE 3.36 – Image MEB des préformes de I25 a) a1) et J13 b) b1) pour différents cycles thermiques lors du rétreint. Les images du haut représentent le cœur optique. Les images du bas correspondent à un zoom du cœur optique.

Les distributions de taille sur les préformes (Figure 3.37 a)) sont relativement semblables. Toutefois le diamètre moyen des nanoparticules de I25 est légèrement supérieur à celui de J13, 145 nm et 125 nm, respectivement. Ces tailles peuvent être considérées comme équivalentes. Cependant, la densité est bien supérieure pour I25 par rapport à J13 avec 162.10^{10} particules/m² contre 55.10^{10} particules/m² correspondant à des fractions surfaciques de 4 % et de 2,5 %. Ce résultat suppose que les passes rapides à des températures inférieures à 2000 °C permettent une densité de nanoparticules plus importante. Ces données sont reportées dans la Table 3.10.

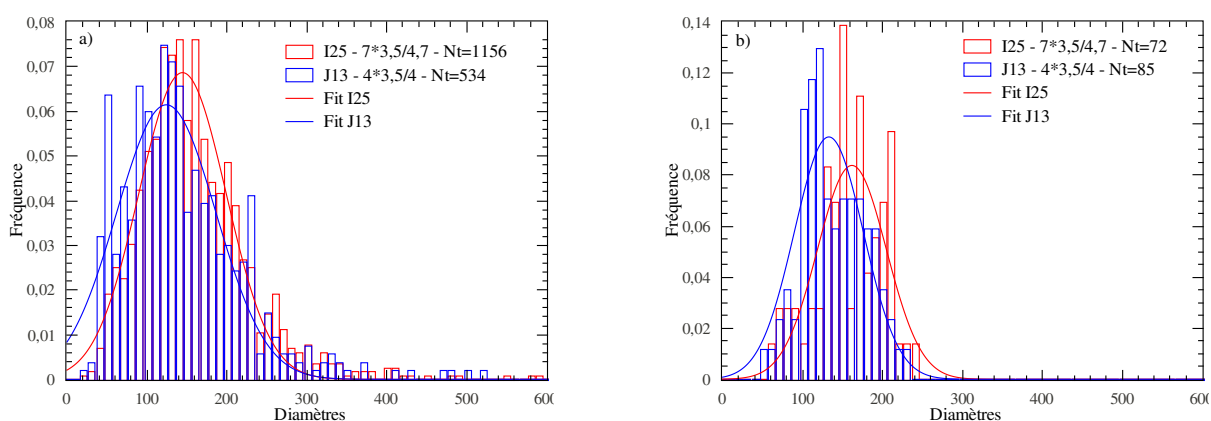


FIGURE 3.37 – Histogrammes des distributions de taille et de leurs ajustements pour différents cycles thermiques lors de la phase de densification, sur les préformes a) et sur les fibres optiques b).

Échan.	Rétreint	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)	Diamètre moyen (écart type) (nm)	Densité (particules/m ²)	Fraction surfacique (%)
I25	7*3,5/4,7	145 (55)	162.10 ¹⁰	4	160 (43)	63.10 ¹⁰	1,4
J13	4*3,5/4	125 (60)	55.10 ¹⁰	2,5	130 (38)	65.10 ¹⁰	1,1

TABLE 3.10 – Tableau récapitulatif des caractéristiques des nanoparticules des préformes et des fibres pour différents cycles thermiques lors de la phase de rétreint.

ii) Mesures sur les échantillons de fibre

Les observations réalisées sur les images MEB des préformes sont valables pour les fibres optiques (Figure 3.38). Les distributions de taille (Figure 3.37 b)) montrent que les diamètres moyens trouvés sont équivalents à ceux des préformes avec 160 nm et 130 nm pour I25 et J13, respectivement. En revanche, la densité est influencée par l'étirage. Elle peut être considérée comme équivalente dans les deux fibres avec 63.10¹⁰ particules/m² et de 65.10¹⁰ particules/m² pour I25 et J13, respectivement. La densité de I25 dans la fibre est 2,5 moins importante que dans la préforme. Les deux fibres semblent alors équivalentes malgré les différences observées dans les préformes. De même, les caractéristiques géométriques et les mesures de pertes de fond (environ 60 dB/m à 1250 nm) sont équivalentes pour les deux échantillons (Table 3.10).

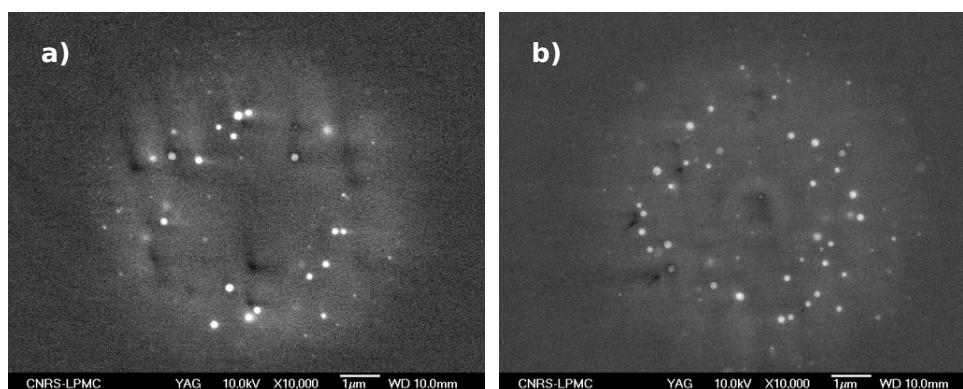


FIGURE 3.38 – Images MEB des préformes de I25 a) et J13 b) pour différents cycles thermiques lors du rétreint.

L'environnement de l'erbium semble lui aussi équivalent dans ces deux fibres, où les spectres d'émission de fluorescence à 1530 nm sont proches (Figure 3.39 a)). Les maximums sont observés à 1533 nm. Une bande à 1555 nm, caractéristique d'un phosphate, est observée ainsi qu'un épaulement vers 1490 nm. La FWHM est de 41 nm pour I25 et de 48 nm pour J13. Cet élargissement peut être dû à un environnement d'un silicate de magnésium [92]. Les déclin (Figure 3.39 b)) ont des intensités faibles dues à la présence des nanoparticules. Ils sont cependant similaires. Après l'ajustement par une exponentielle (plus une constante) la durée de vie est de 7,6 ms pour I25 et de 8,2 ms pour J13. Ces mesures sont proches de celles trouvées pour un environnement phospho-silicaté [23]. L'environnement de l'erbium semblerait être celui d'un phosphate de magnésium.

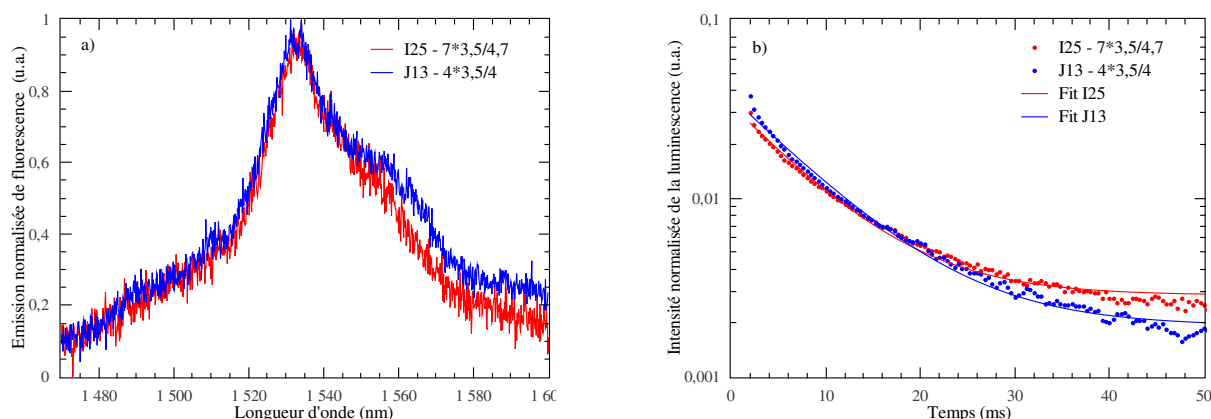


FIGURE 3.39 – a) Spectres d'émission de fluorescence à 1530 nm après excitation à 980 nm à température ambiante pour différents cycles thermiques lors de la phase de rétreint. b) Déclin de la fluorescence à 1530 nm avec leurs ajustements pour différents cycles thermiques lors de la phase de rétreint.

Dans ce paragraphe, l'influence du rétreint est étudiée suivant plusieurs compositions, avec des dopages au calcium ou au magnésium, avec des cycles thermiques différents en nombre de passes et en puissance et vitesse de chalumeau (équivalent à la température).

Dans la première série, seule la dernière passe est modifiée ; pour une puissance forte, la densité est la plus forte. Pour les préformes, la densité de particules augmente avec le traitement thermique. Les diamètres moyens des nanoparticules peuvent être considérés comme similaire avec un diamètre moyen de 50nm. Après l'étirage, les diamètres sont toujours proches et similaires à ceux mesurés dans la préforme. En revanche, les densités de particules sont beaucoup plus proches que dans la préforme.

Seules les fibres sont analysées dans la série 2. L'échantillon D28 subit 4 passes supplémentaires. Comme observé dans la série 1, les diamètres sont quasiment inchangés. Cependant, la densité de particules, comme dans la série 1 est la plus faible dans la fibre ayant subi le plus long traitement thermique.

Dans la dernière série dopée avec du magnésium, le nombre de cycles thermiques, les puissances et les vitesses de chalumeau sont modifiés. Les observations sur les préformes sont cohérentes avec celles de la série 1. En effet l'échantillon I25 avec un cycle thermique à plus forte puissance et avec un plus grand nombre de passe a une densité moindre que l'échantillon J13. Les diamètres moyens de ces nanoparticules sont également équivalents, avec 165 nm et 150 nm. L'étirage des préformes permute ces observations. Mais contrairement aux deux autres séries, la différence de densité est plus faible et peut presque être décrite comme similaire.

De manière générale, quel que soit le dopant, le rétreint modifie peu les diamètres des nanoparticules aussi bien dans les préformes que dans les fibres. Nous

remarquons qu'un rétreint important (puissance élevée, nombre de passes élevé) favorise une forte densité de nanoparticules dans les préformes. Cependant, l'étirage semble inverser cette observation. Il semblerait que pour obtenir une forte densité dans la préforme il faille un nombre de passes minimum avec une puissance moindre.

3.5 Influence de l'étirage

L'étirage de la préforme en fibre optique est réalisé par un échauffement à 2000 °C. Cela implique une réduction des dimensions transverses (facteur 100) et une augmentation longitudinale (facteur 10000). Cette modification n'altère pas la forme des nanoparticules qui restent sphériques. Comme nous avons pu le voir tout au long des paragraphes précédents, l'étirage joue un rôle important sur les distributions de taille des nanoparticules. Dans cette partie, les particules le long de la goutte sont observées. Cette goutte est formée par l'étirage de l'échantillon I22 où les nanoparticules ne sont plus observables dans la fibre optique. La seconde partie sera celle du bilan de tous les échantillons analysés dans cette étude afin de définir comment l'étirage agit sur la disparition et/ou la création de nouvelles particules.

3.5.1 Analyse des nanoparticules le long de l'étirage

L'échantillon de préforme de I22 présente des nanoparticules mono-disperses d'une trentaine de nm, cependant aucune particule n'est observée dans la fibre optique. Les images MEB obtenues le long de la goutte sont présentées sur la Figure 3.40. Elles permettent de distinguer la présence de particules à différents endroits de la goutte. Cependant des modifications apparaissent lors de cette étape de fabrication.

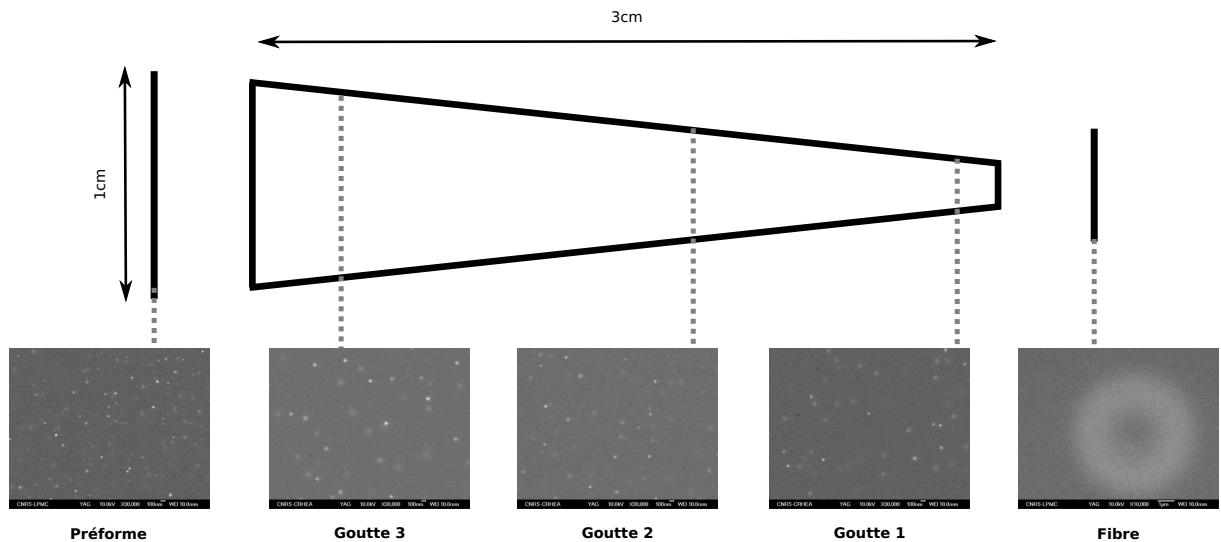


FIGURE 3.40 – Images MEB pour différentes position sur la goutte de la préforme I22.

En réalisant une distribution de taille dans chaque zone présentée sur la Figure 3.41, on constate des modifications. La préforme présente une distribution étroite de particules d'un diamètre moyen de 30 nm mais d'une densité importante de 485.10^{10} particules/m² correspondant

à 0,4 % de la fraction surfacique. Le passage de cette préforme dans le four modifie les nanoparticules. L'échantillon suivant, Goutte 3, montre deux contributions, une première à 30 nm et une seconde à 83 nm. La densité est de 183.10^{10} particules/m², la fraction surfacique est de 0,71 %. L'avancement vers la fibre (Goutte 2) diminue le diamètre des nanoparticules à 23 nm et à 55 nm. La densité est augmentée par rapport à la partie précédente avec 292.10^{10} particules/m² correspondant à 0,65 % de la surface. Le dernier échantillon de la goutte présente la même distribution que l'échantillon Goutte 2 avec les mêmes diamètres moyens. La densité est cependant diminuée à 197.10^{10} particules/m² correspondant à 0,4 % de la surface du cœur optique.

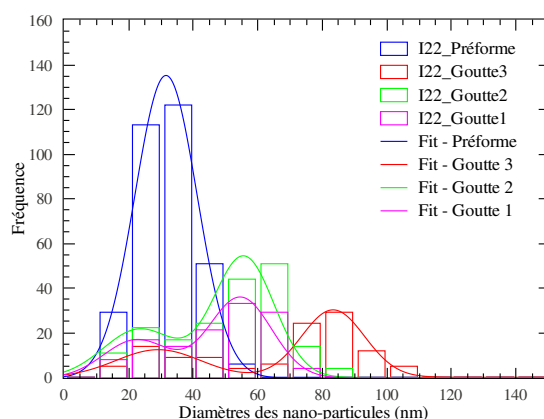


FIGURE 3.41 – Distributions de taille et de leurs ajustements pour les différentes positions de la goutte I22.

Avec un traitement thermique supplémentaire par rapport à la préforme, une distribution vers 80 nm apparaît pendant que celle à 30 nm diminue en densité. Il est difficile de savoir si la contribution à 80 nm correspond à une coalescence des particules de la contribution à 30 nm ou si les particules de 30 nm se sont dissoutes pour reformer de nouvelles particules de tailles plus importantes. La fraction diminue ensuite, de même que les diamètres des deux contributions alors que la densité a augmenté. L'échantillon le plus proche de la fibre montre des tailles similaires à l'échantillon précédent mais avec une diminution de la densité pouvant laisser considérer que la densité ne va cesser de diminuer jusqu'à la disparition des nanoparticules.

3.5.2 Influence de l'étirage sur les échantillons

Au cours de ce manuscrit, nous avons remarqué que l'étirage influe sur les nanoparticules, parfois même de manière radicale par leur dissolution. En effet, cinq échantillons (I23, I22, I21, I04, H09, G20) présentent des nanoparticules dans les préformes qui ne sont plus observées dans les fibres optiques. Ces nanoparticules sont celles qui présentent un diamètre moyen, faible, inférieur à 40 nm. Cette petite dimension peut expliquer leur dissolution lors de l'étirage.

Si toutes les distributions de taille entre fibres et préformes sont observées, il n'y a pas de tendance claire entre une diminution ou une augmentation du diamètre moyen, de la densité ou de la fraction surfacique. En fonction des traitements thermiques effectués lors des différentes phases de fabrication, les particules formées ne seront pas influencées de la même façon. Il est

alors difficile de comprendre l'effet de l'étirage.

Deux tendances sont observées lors de l'étirage :

- Des nanoparticules de diamètre souvent inférieur à 200 nm sont créées avec bien souvent la disparition des plus grosses (en totalité ou une certaine quantité), augmentant ainsi la densité et diminuant le diamètre moyen.
- La disparition de nanoparticules sur une certaine gamme de taille ou sur toute la distribution. Une densité plus faible est alors obtenue, le diamètre moyen est alors équivalent si la disparition est sur toute les tailles ou augmenté si il n'y a que les particules inférieures à 150 nm (globalement) qui disparaissent.

Au delà de ces observations, il n'y a pas d'explication à ces deux comportements en fonction des paramètres de fabrication ou des nanoparticules obtenues.

L'analyse de la goutte de I22 montre clairement que l'étirage modifie les nanoparticules au fur et à mesure. Cette modification n'est pas linéaire. Le placement de la préforme dans le four de l'étirage fait apparaître des nanoparticules de taille plus importante que dans la fibre qui évoluent au cours de l'étirage. Les diamètres diminuent alors que la densité augmente. Puis à l'approche de la fibre, les diamètres n'évoluent plus mais des particules de toutes tailles disparaissent. **L'influence de l'étirage est clairement observé mais il est cependant difficile de comprendre comment il influence la création et la disparition de certaines particules.**

Deux types de modification sont observées sur les caractéristiques des nanoparticules après étirage de la préforme. Globalement, soit des nanoparticules sont formées (pour des diamètres inférieurs à 200 nm), soit une certaine quantité de nanoparticules disparaissent. Malheureusement, à ce jour, nous n'arrivons pas à comprendre pourquoi certaines particules se forment ou disparaissent lors de l'étirage. Le fait que les particules se forment tout au long de la fabrication laisse penser que ces différentes nanoparticules réagissent de manière différentes lors de l'étirage.

Conclusion

Le but de ce chapitre était d'étudier l'influence des différentes phases de fabrication (différents traitements thermiques) sur la formation des nanoparticules. Nous avons dans un premier temps observé l'évolution des particules en analysant une préforme au cours de différentes phases de fabrication pour un dopage au calcium. Nous avons remarqué que les nanoparticules sont présentes après la fin de la phase de densification. Ces particules ne semblent plus évoluer dans la suite de la fabrication. Les résultats montrent que lors de la phase de rétreint, de nouvelles particules sont formées et évoluent avec les cycles thermiques. En partant de ces observations, les différentes étapes de fabrication ont été modifiées afin d'essayer de comprendre les influences de chacune d'elles. Le dépôt des suies, la densification, le rétreint et l'étirage ont été étudiés. Les

modifications des caractéristiques des nanoparticules ont été discutées en les attribuant uniquement à la modification de la recette.

Le premier paramètre de la fabrication qui influence les caractéristiques des nanoparticules est le dépôt des suies. La température de synthèse du dépôt poreux agit sur la composition des suies et la porosité du dépôt. A basse température, les suies sont essentiellement composées de silice et de phosphore permettant une structure fine. Cependant l'adhésion du dépôt au tube est faible. Une température plus élevée permet d'obtenir des suies phospho-germano-silicatées mais ayant une porosité moindre (densification quasiment totale). Compte tenu de l'influence de la température sur la composition et la porosité, l'incorporation de l'agent nucléant est différente. Or, nous avons montré dans le chapitre II que la concentration influence les nanoparticules. N'ayant pu estimer les concentrations en magnésium dans la préforme pour ces différents dépôts, l'influence de cette étape reste encore à étudier.

Les modifications des cycles de la phase de densification ne semblent pas influencer le diamètre des nanoparticules. Lorsque les cycles thermiques sont commencés à des températures faibles la densité est plus importante. Des traitements thermiques entre 600 °C et 1500 °C (températures mesurées à l'extérieur du tube) semblent être plus favorables à une nucléation.

Les variations des températures et du nombre de passes du chalumeau lors du rétreint n'influent pas ou très peu sur les diamètres des nanoparticules. Cependant, l'augmentation du nombre de passes à des puissances plus importantes et des vitesses de chalumeau plus lentes permettent d'augmenter la densité des nanoparticules. L'ajout de ces passes permet d'obtenir des maintiens plus longs entre 600 °C et 1500 °C.

L'influence de l'étirage n'est pour le moment pas comprise. Il est évident que celui-ci influe sur les nanoparticules car après cette étape, on note la création ou la disparition de nanoparticules. Cependant, nous ne savons pas si les particules observées dans les fibres sont celles des préformes ou des nanoparticules formées lors de l'étirage.

D'une manière générale, l'ensemble de ces résultats tend à montrer que le diamètre moyen augmente au cours du procédé de fabrication. La densité de particules semble pouvoir être ajustée en modifiant le nombre de passes à basse température.

Chapitre 4

Compositions et environnements des nanoparticules

4.1	Compositions des nanoparticules	150
4.1.1	NanoSims	150
4.1.2	EDX	151
4.1.3	Structure des nanoparticules	151
4.2	Environnements de l'erbium	152
4.2.1	Caractérisations de l'environnement de Er^{3+} par EXAFS	152
4.2.2	Caractérisations spectroscopiques de Er^{3+}	153
4.3	Vers une fibre amplificatrice	155

Au cours des deux précédents chapitres, nous avons pu constater qu'en fonction des paramètres de fabrication, les ions erbium présentent des environnements locaux différents. Nous nous proposons alors dans ce chapitre d'étudier dans un premier temps la composition et la nature des nanoparticules. Dans une deuxième partie l'environnement de l'erbium par des mesures EXAFS puis par l'émission de fluorescence de l'erbium dans les fibres optiques afin d'établir quelles sont les caractéristiques des nanoparticules qui permettent d'observer des modifications spectroscopiques. Pour finir ce chapitre, nous discuterons des paramètres de fabrication permettant de réaliser les nanoparticules avec les caractéristiques adéquates.

4.1 Compositions des nanoparticules

4.1.1 NanoSims

Des mesures réalisées par spectrométrie de masse (NanoSims50) au National Resource for Imaging Mass Spectrometry à Boston (USA) par C. Guillermer sont présentées sur la Figure 4.1. Les mesures sont réalisées dans les fibres optiques G23 et G22 contenant $0,1 \text{ mol/l}$ et 1 mol/l de magnésium, respectivement. Les images MEB de ces deux fibres montrent qu'elles possèdent des nanoparticules. Les images présentées sur la Figure 4.1 ont été prises dans le cœur des fibres optiques sur une face polie. Dans le cas de l'échantillon G23, nous observons du silicium présent dans tout le cœur optique. En revanche, le phosphore, le magnésium et l'erbium sont localisés dans les nanoparticules. La même conclusion est obtenue pour la fibre G22. De plus, la taille plus importante des particules conduit à des lacunes du signal associé au silicium pour G22 dans les particules. On peut également noter que du phosphore est toujours présent en dehors des particules dans G23 (ce qui n'est plus le cas pour G22).

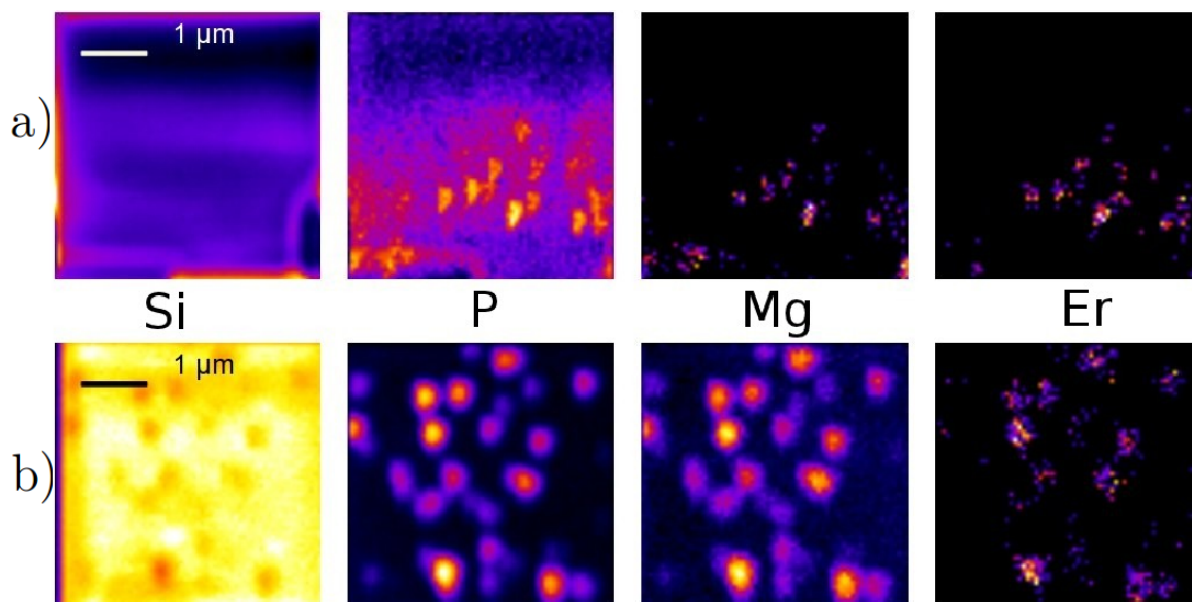


FIGURE 4.1 – Cartographie de la répartition de Si, P, Mg et Er dans le cœur d'une fibre optique contenant $0,1 \text{ mol/l}$ de magnésium a) et contenant 1 mol/l de magnésium b).

4.1.2 EDX

Les mesures EDX réalisées sur les préformes ont permis d'obtenir des informations sur les compositions des nanoparticules. Les mesures dans les cœurs optiques ont montré généralement la présence de germanium et de phosphore (en moindre quantité). Les mesures réalisées dans les nanoparticules de taille suffisamment importante (afin que le signal collecté corresponde essentiellement à celui de la particule) montrent de fortes concentrations en phosphore. En fonction de la taille de la particule, l'émission X de l'erbium est importante. Pour certaines particules, l'agent nucléant est observé et pour d'autres l'émission X de la silice a complètement disparu. Compte tenu de la résolution spatiale (environ $1\ \mu m$) de cette technique d'analyse, il n'est pas possible d'affirmer que les signaux proviennent exclusivement de la particule. Toutefois, il semble que les nanoparticules soient composées plus fortement en phosphore car quelle que soit la particule étudiée, une émission associée à cet élément a toujours été observée alors qu'elle est rarement détectable dans le cœur optique. En fonction des nanoparticules étudiées, les émissions d'erbium et de l'agent nucléant sont obtenues. Dans quelques cas, l'émission associée au silicium n'est plus observée lorsque le faisceau pointe sur les nanoparticules. Il n'est donc pas possible de connaître la composition exacte des nanoparticules. Par ailleurs, les observations réalisées en EDX sont en accord avec celle obtenues par NanoSIMS.

4.1.3 Structure des nanoparticules

Nous ne pouvons pas affirmer que les particules sont cristallines ou amorphes car aucune technique de caractérisation ne permet d'affirmer clairement la nature des nanoparticules. Différentes techniques ont été testées, dont la diffraction d'électrons en microscopie (au Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications à Valbonne). Sous le faisceau électronique, les nanoparticules se dégradent très rapidement, ne permettant pas de mesures structurales. Des mesures en Analyse Thermo Différentielle (Unité de Catalyse et de Chimie du Solide à Lille) ont été réalisées sur une préforme afin de connaître les différentes températures caractéristiques (de cristallisation, de transition vitreuse et de fusion). La préforme a préalablement été attaquée à l'acide fluorhydrique afin d'éliminer le plus de gaine possible. Malheureusement la fraction de nanoparticules reste trop faible pour distinguer la moindre inflexion. Des mesures EBSD : Electron Backscattered Diffraction (au Centre de Mise en Forme des Matériaux à Sophia Antipolis), permettent d'analyser la microstructure des échantillons par la mise en évidence des orientations cristallographiques. Lors de ces mesures, aucune microstructure n'a pu être observée. Toutefois, cette absence n'est pas nécessairement due à l'absence de zone cristallisée mais au matériau isolant néfaste pour la mesure, malgré la métallisation de l'échantillon.

Au cours du chapitre 1 nous avons constaté des structures dans les nanoparticules lors des observations AFM (Images a) de la Figure 4.2). Des mêmes structures ont été observées dans des nanoparticules sur un microscope électronique (plus récent que celui utilisé au cours du projet) (Images b) de la Figure 4.2). Ce type de structure peut être dû aux différents traitements thermiques effectués sur la préforme induisant une multi-séparation de phase qui se conserverait lors de l'étirage.

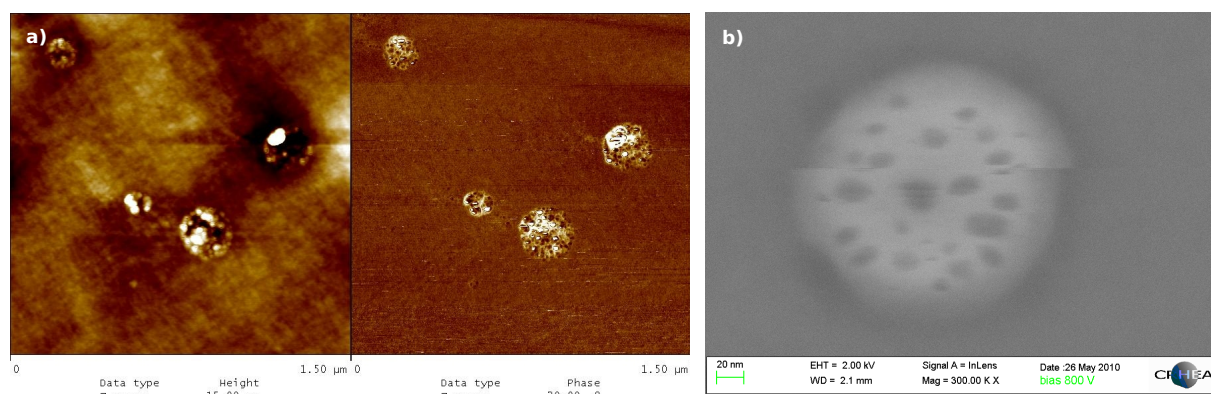


FIGURE 4.2 – a) Images AFM en mode tapping sur des nanoparticules de la fibre optique E25 en topographie et en phase. b) Image MEB d’une nanoparticule de la fibre G18.

Toutefois, certaines analyses laissent supposer un état amorphe. En effet, l’étude de l’environnement de l’erbium par plusieurs techniques semblerait être amorphe. Les spectres d’émission de l’erbium se présentent sous la forme de larges bandes sans apparition de raies caractéristiques d’un environnement cristallisé. Enfin les mesures RPE, avec la présence de larges bandes, montrent également que l’environnement de l’erbium est amorphe.

4.2 Environnements de l’erbium

4.2.1 Caractérisations de l’environnement de Er^{3+} par EXAFS

L’environnement proche de l’erbium est caractérisé par des mesures EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) à l’ESRF de Grenoble (ligne GILDA-CRG) par F. d’Acapito [87]. L’échantillon de préforme sans agent nucléant (E24), l’échantillon de préforme contenant 0,1 mol/l de calcium (E23) et un échantillon de ErPO_4 servant de référence ont été étudiés. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.3. L’allure des spectres de E24 et E23 est différente. Dans le cas de l’échantillon E23, l’ion erbium est lié à un atome d’oxygène dans la première sphère de coordination et à des atomes de silicium ou de phosphore (il n’est pas possible de les distinguer) dans la seconde sphère. Les atomes de Si(P) sont visibles car ils appartiennent au même tétraèdre Si(P)O_4 que celui de l’atome d’oxygène de la première sphère. Cependant, aucune autre sphère de coordination n’est détectée. Ceci permet de conclure à un environnement amorphe autour de l’erbium.

L’échantillon E24, sans agent nucléant, présente un spectre différent de celui de E23 mais proche de celui de référence ErPO_4 . Cela est interprété par le fait que les ions erbium sont localement dans une phase ordonnée sur quelques sphères de coordination (4-5 Å). Cet arrangement en cage du phosphore autour d’ions de terres rares avait été mis en évidence par Peretti *et al.* [97] et par Saitoh *et al.* par spectroscopie ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation) [98].

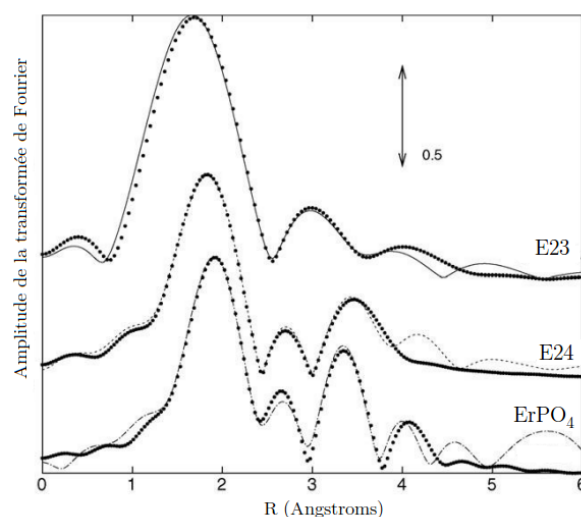


FIGURE 4.3 – Transformée de Fourier des spectres EXAFS. Les points correspondent aux mesures, les lignes aux ajustements pour les échantillons E24, E23 et ErPO_4 [87].

4.2.2 Caractérisations spectroscopiques de Er^{3+}

Les caractéristiques spectroscopiques de la fluorescence à $1,5 \mu\text{m}$ de Er^{3+} ont été analysées tout au long des deux chapitres précédents. Deux formes de spectres d'émission ont généralement été observés. Globalement, tous les échantillons présentant une concentration en alcalino-terreux de $0,1 \text{ mol/l}$ ont un spectre d'émission fin tandis qu'avec des concentrations supérieures les spectres sont plus larges.

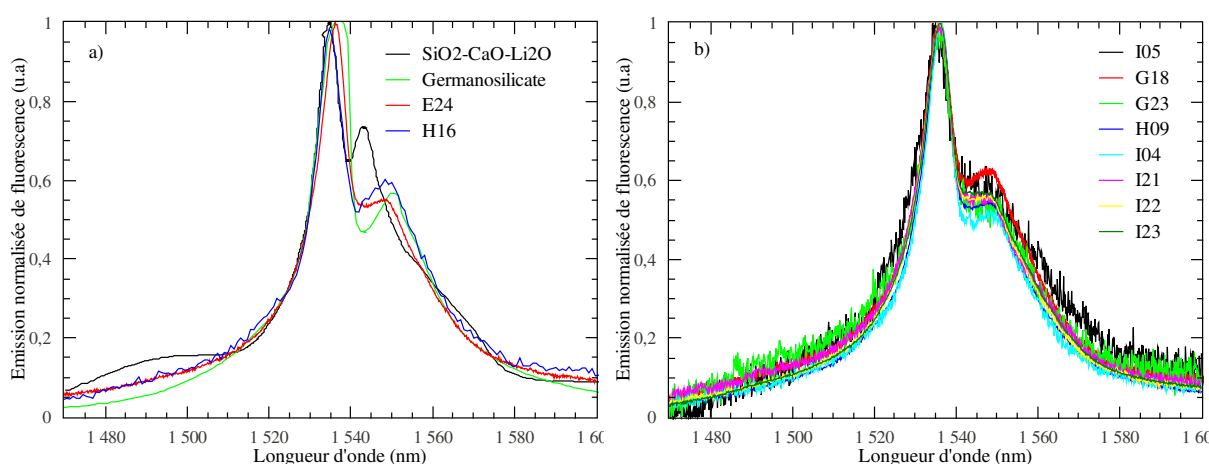


FIGURE 4.4 – a) Spectre d'émission de fluorescence à 1530 nm après excitation à 980 nm à température ambiante pour un échantillon de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Li}_2\text{O}$ (noir) [23], germanosilicate (vert) [19], E24 ne contenant pas d'agent nucléant (rouge) et H16 dopé au calcium mais sans phosphore ni germanium dans le cœur et avec des nanoparticules (bleu). b) Émissions de fluorescence à 1530 nm après excitation à 980 nm à température ambiante pour les échantillons dopés avec $0,1 \text{ mol/l}$ d'agent nucléant.

L'échantillon utilisé comme référence est l'échantillon E24 dopé avec seulement de l'erbium (sans agent nucléant). Son spectre d'émission est présenté sur la Figure 4.4 a) en rouge. Son maximum est à 1536 nm avec une FWHM de 22 nm , un deuxième maximum à 1548 nm est

observé. En comparant avec d'autres spectres d'émission, notamment avec un silicate de composition $\text{SiO}_2\text{-CaO-Li}_2\text{O}$ (noir) [23] et un germanosilicate (vert) [19], les maximums sont observés à 1534 nm et 1537 nm , les deuxièmes sont à 1543 nm et 1550 nm . La FWHM est de 21 nm et de 24 nm pour le $\text{SiO}_2\text{-CaO-Li}_2\text{O}$ et le germanosilicate. Les caractéristiques de l'émission de l'échantillon E24 sont proches de ces deux spectres, mais il est plus semblable à celui du germanosilicate. Dans le cas de H16 (spectre bleu de la Figure 4.4 a)), n'ayant ni phosphore ni germanium dans le cœur optique, le spectre est malgré tout similaire à E24, mais le maximum est décalé à 1534 nm comme pour le spectre de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Li}_2\text{O}$ (bleu) [23]. La largeur à mi-hauteur de 25 nm est plus proche du germanosilicate alors qu'il n'y a pas de germanium dans notre échantillon, peut être dû à la présence de calcium. Tous les échantillons analysés en émission de fluorescence avec une concentration de $0,1\text{ mol/l}$ ont le même le spectre que E24 comme montré sur la Figure 4.4 b).

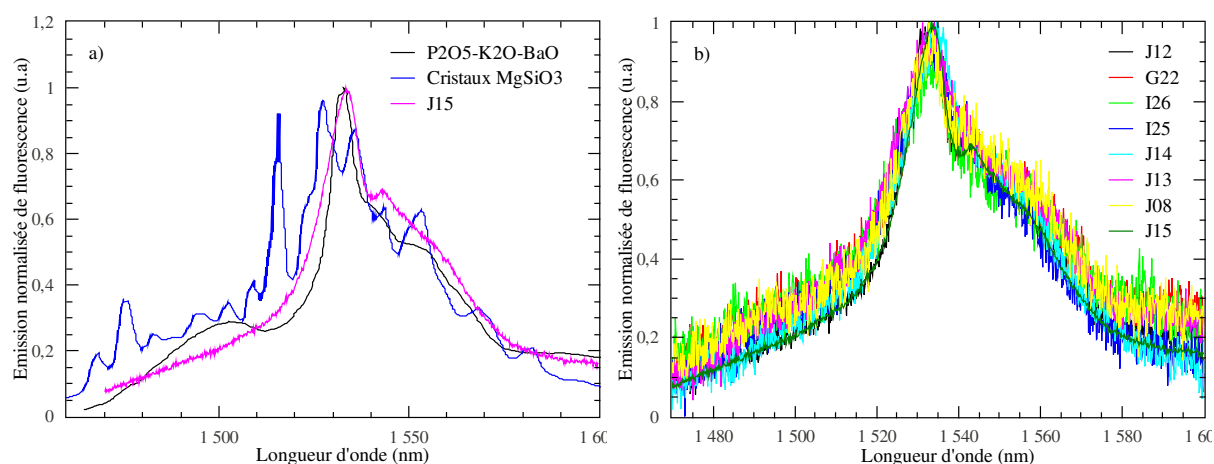


FIGURE 4.5 – a) Spectre d'émission de fluorescence à 1530 nm après excitation à 980 nm à température ambiante pour un échantillon de $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-BaO}$ (noir) [23], pour des cristaux de silicate de magnésium (bleu) [92], E24 ne contenant pas d'agent nucléant (rouge), I25 (turquoise) et J15 (magenta) dopé avec $0,5\text{ mol/l}$ et $0,7\text{ mol/l}$ de magnésium. b) Émissions de fluorescence à 1530 nm après excitation à 980 nm à température ambiante pour les échantillons dopés avec plus de $0,1\text{ mol/l}$ d'agent nucléant.

Les échantillons contenant plus de $0,1\text{ mol/l}$ de magnésium dans la solution de dopage présentent un spectre d'émission différent de celui de E24, mais tous similaires entre eux comme le montre la Figure 4.5 b). Par rapport à notre échantillon de référence E24, le maximum est décalé de 3 nm . Il est alors de 1533 nm , comme pour le phosphate $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-BaO}$ pris comme référence pour la présence du calcium [23]. Cependant les bandes caractéristiques de ce phosphate vers 1542 nm et 1555 nm ne sont pas bien observables ce qui est dû aux bruits des mesures ou à l'absence de baryum ou de potassium. Toutefois l'échantillon J15 (où le signal est moins bruité) permet une distinction de ces deux bandes. La largeur à mi-hauteur est plus importante pour nos échantillons par rapport à un phosphate qui est de 27 nm pour l'échantillon de $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-BaO}$ et de 34 nm pour J15 et de 38 nm pour I25. Cette augmentation par rapport à un phosphate peut être due au magnésium. Effectivement, l'émission de l'erbium dans des cristaux de MgSiO_3 [92] présente ce même élargissement. Cela peut laisser penser que l'environnement de l'erbium est un phosphate de magnésium.

Les spectres d'émission de l'erbium montrent deux types d'allure. Les spectres ayant une FWHM d'environ 25 nm sont obtenus dans le cas d'une concentration de $0,1\text{ mol/l}$. Ils sont associés à un environnement silicaté, tel qu'on peut le trouver dans une fibre sans nanoparticule. Quand la concentration en agent nucléant est supérieure à $0,1\text{ mol/l}$, le spectre d'émission est alors plus large (FWMH augmentée de 60%). La comparaison de ces spectres avec ceux de la littérature ne permet pas de conclure pour savoir s'il s'agit alors d'un environnement phosphaté ou d'un phosphate de magnésium.

Il est difficile de comparer les déclin de fluorescence de ces fibres. La faible intensité pour certaines de ces fibres induit une forte observation de la réponse de la photodiode, rendant l'ajustement du déclin par une exponentielle simple difficile. Pour un bon ajustement, une constante ou une seconde exponentielle doit être ajoutée. Nous sommes à l'heure actuelle à la recherche de la meilleur méthode d'ajustement.

4.3 Vers une fibre amplificatrice

L'objectif de créer des particules est d'isoler les ions Er^{3+} de la matrice silicatée permettant des modifications spectroscopiques tout en présentant les pertes les plus faibles possibles pour la réalisation de fibres amplificatrices. Dans le chapitre I, nous avons vu que pour l'obtention d'une fibre vitrocéramique transparente, il faut que les particules soient petites avec une grande densité. G23, qui contient des nanoparticules, présente également des pertes faibles, comme le montre la Figure 4.6. Les pertes à 1300 nm sont de $0,5\text{ dB/m}$. Ces mesures sont ajustées par le modèle de diffusion Rayleigh. Ne connaissant pas l'indice de réfraction des nanoparticules, nous l'avons fixé à $1,65$, ce qui correspond à un oxyde à base de magnésium tel que Mg_2SiO_4 . Au-delà de 1350 nm , le spectre d'atténuation remonte à cause de pertes aux courbures.

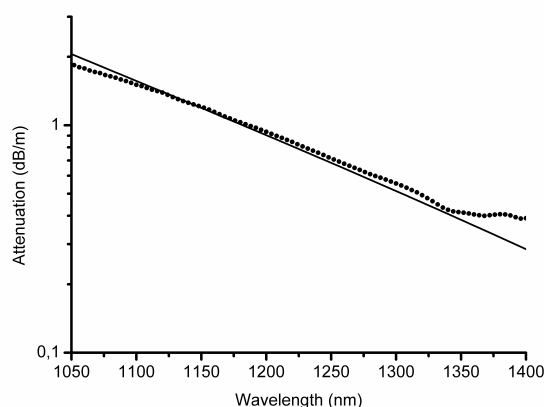


FIGURE 4.6 – Atténuation mesurée sur la fibre optique G23. Les points correspondent aux données expérimentales et la ligne à l'ajustement par le modèle de diffusion Rayleigh.

Malgré des pertes très acceptables en présence des nanoparticules, le spectre d'émission ainsi que le temps de vie de la fluorescence à 1530 nm sont inchangés par rapport à notre fibre optique de référence E24, signifiant que l'environnement local de l'erbium est inchangé par la présence des nanoparticules.

Les caractéristiques spectroscopiques de l'erbium sont modifiées essentiellement pour les particules de grand diamètre. Ces fibres présentent alors généralement de fortes pertes. Toutefois, l'échantillon J15 présente un spectre d'émission large mais une fraction surfacique de 0,02 % permettant alors d'obtenir des pertes de 20 dB/m à 1300 nm (Figure 4.7). Ces pertes restent plus importantes que celles obtenues pour G23, mais cette recette pourra servir de base pour la réalisation d'une fibre optimisée.

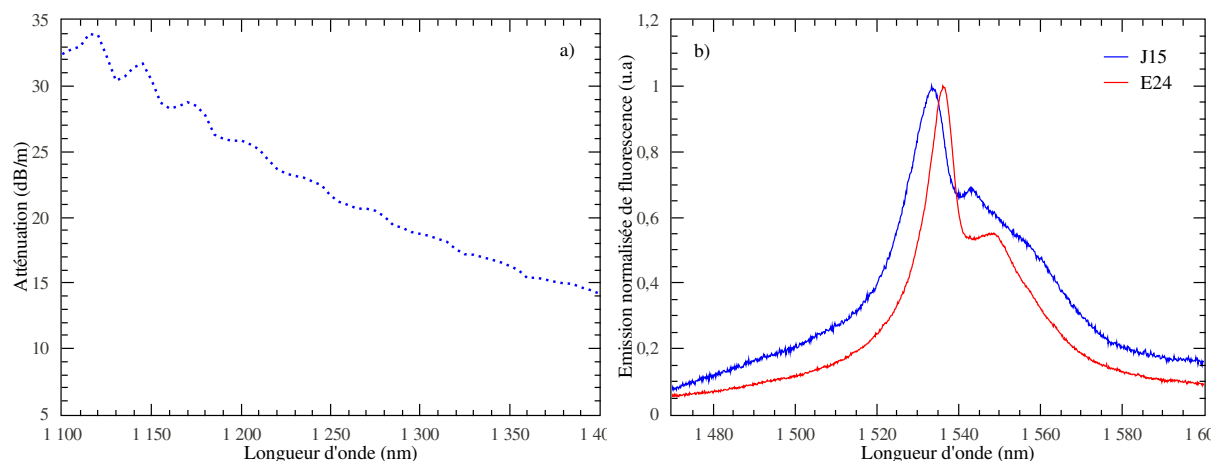


FIGURE 4.7 – a) Atténuation mesurée sur la fibre optique J15. b) Spectre d'émission de fluorescence de la fibre J15 et E24 (sans agent nucléant).

Il semblerait que la concentration importante en magnésium soit le facteur le plus important puisque c'est lui qui permet un élargissement de la largeur à mi-hauteur. Cependant, il faut que les nanoparticules dans les fibres soient grosses (supérieures à 50 nm) avec une densité peu élevée (de l'ordre de $100 \cdot 10^{10}$ particules/ m^2).

Afin de réaliser une nouvelle fibre amplificatrice, il faut une fibre "transparente" (avec de faibles pertes) et un spectre d'émission modifié. Les résultats montrent que la modification des spectres d'émission n'est pour l'instant obtenu que pour les grosses nanoparticules. La stratégie de formation de petites particules pour obtenir des faibles pertes n'est donc pas possible et il faudra plutôt chercher à avoir des grosses nanoparticules avec une faible densité (on pourrait aussi chercher à avoir de très grosses densités et de très grosses nanoparticules mais nous ne pourrions jamais introduire assez de magnésium par le procédé MCVD).

Conclusion générale - Perspectives

L'objectif de cette thèse était d'étudier des fibres optiques nanostructurées dopées erbium obtenues par MCVD. Il s'agissait essentiellement de comprendre le rôle de chaque étape de fabrication sur la formation des nanoparticules afin d'optimiser les propriétés spectroscopiques de l'erbium. Les vitrocéramiques sont très étudiées et leurs procédés de fabrication maîtrisés. Cependant, dans le cas des fibres optiques vitrocéramiques, les recherches sont plus récentes. De plus, les vitrocéramiques ne nécessitent pas plus de deux traitements thermiques tandis qu'ils sont multiples en MCVD. Les nanoparticules sont souvent basées sur des post-traitements thermiques pouvant induire une fragilité de la fibre. Nous nous sommes proposés d'utiliser la méthode conventionnelle MCVD pour la réalisation de fibres optiques. La création des nanoparticules est obtenue par une séparation de phase grâce aux cycles thermiques nécessaires à la réalisation de la préforme. La formation de ces nanoparticules a pour objectif de modifier l'environnement local de l'erbium, afin de modifier ces propriétés spectroscopiques par rapport à une fibre de silice dopée erbium. Toutefois, la formation de ces particules peut induire de la diffusion de la lumière et induire des pertes optiques importantes. Cela signifie qu'en plus du contrôle de l'environnement, il est nécessaire de maîtriser la taille et la densité de ces nanoparticules.

Ce travail de thèse a été mené suivant deux axes :

- l'étude de l'influence de la composition de la solution de dopage et de la composition du verre de base,
- l'étude de l'influence des paramètres de fabrication.

Influence de la composition

L'obtention des nanoparticules n'est possible que si un agent nucléant est ajouté à la solution de dopage. La nature de cet agent nucléant ne permet pas d'obtenir nécessairement des nanoparticules. En effet, un alcalin tel que le sodium ne permet pas d'obtenir de démixtion avec notre procédé de fabrication. En revanche, l'ajout d'alcalino-terreux permet de déclencher une séparation de phase conduisant à la formation de nanoparticules dans la préforme et dans la fibre.

Une concentration plus importante de calcium ou de magnésium dans la solution permet d'augmenter les diamètres et de diminuer la densités de nanoparticules. Une concentration minimale d'agent nucléant est nécessaire afin d'observer une démixtion en microscopie électronique. Les mesures de composition sur les préformes dopées au magnésium ont montré que cet ajout diminue la concentration en germanium, ce qui n'est toujours pas expliqué.

En l'absence de phosphore dans le cœur, le magnésium diffuse jusqu'à la gaine où le phosphore est présent pour former des nanoparticules dans le cas d'un dopage avec $0,1 \text{ mol/l}$ de magnésium.

L'ajout d'aluminium comme compensateur de charge en fixant le magnésium est vérifié. Il permet ainsi de diminuer le diamètre moyen des nanoparticules jusqu'à l'absence de ces dernières.

Influence des cycles thermiques

L'étude de la composition a montré que pour des conditions de fabrication différentes, la formation des nanoparticules est différente. Chaque étape de fabrication a été analysée.

Nous avons montré qu'en fonction de la puissance de dépôt de la couche poreuse, celle-ci présente une structure différente. Les nanoparticules (dans la cas d'un dopage au calcium) sont obtenues dès les phases de densification puis évoluent lors des cycles thermiques suivants. Les traitements thermiques n'influent pas sur le diamètre des nanoparticules. Cependant, pour des traitements thermiques inférieurs à 1500°C plus importants, la densité est plus importante. Le rétreint influence de la même façon que pour les phases de densification.

L'étirage est l'étape la moins comprise. Soit des nanoparticules sont créées avec des diamètres inférieurs à 200 nm soit elles disparaissent. Nous ne savons pas si les particules observées dans les fibres sont les mêmes que celles observées dans les préformes ou s'il s'agit de particules obtenues lors de l'étirage.

Il est évident que chaque étape de la réalisation du dépôt poreux avec des **flux en germanium** et en **phosphore** différents ainsi que la **puissance de dépôt** influencent la **composition et la structure** de la couche poreuse. La **concentration de l'agent nucléant** permet des fluctuations de densité de compositions différentes, induisant des variations de viscosité. Ces nouveaux matériaux n'évolueront pas de la même façon pour des **cycles thermiques** semblables ou un même matériau n'évoluera pas de la même façon si les cycles thermiques sont différents.

L'objectif de ce projet était d'obtenir une fibre transparente avec des modifications spectroscopiques. Nous modifions l'environnement de l'erbium par l'incorporation de nanoparticules. A priori, pour obtenir une fibre transparente, il faut que les particules soient de petite taille et en grande densité. Cependant, au cours de cette étude, les modifications spectroscopiques ont seulement été observées pour les fibres contenant de fortes concentrations en agent nucléant (supérieure à $0,1 \text{ mol/l}$) avec la présence de grosses particules en densité assez faible. Ces modifications spectroscopiques sont associées à un phosphate de magnésium.

Perspectives

Les perspectives de ce projet s'orientent principalement vers une compréhension plus approfondie du rôle du phosphore. Pour cela quatre préformes ont été réalisées avec ou sans la présence de phosphore dans le cœur et dans la gaine pour une concentration de $0,5 \text{ mol/l}$ de magnésium. Cette étude permettra de savoir où la séparation de phase se produit et ainsi de vérifier si le phosphore a un rôle dans cette démixion. De plus, les mesures d'émission nous permettront de savoir si l'environnement de l'erbium est également modifié sans phosphore. Une seconde étude est en cours de réalisation dans l'objectif de comprendre l'influence de la porosité sur les nanoparticules. Deux dépôts présentant des porosités contrôlées et différentes ont été réalisés par sol-gel à Montpellier à l'ICG dans le but d'observer d'éventuelles différences sur les nanoparticules.

Certains points sont à éclaircir, tels que l'absence de germanium lors de forts dopages en magnésium ou encore l'influence de l'étirage sur les caractéristiques des nanoparticules. Cependant, avant de pouvoir comprendre le rôle de l'étirage, il semble nécessaire de connaître les structures et les compositions des nanoparticules. Or à ce jour peu de méthodes le permettent. L'échantillon J15 se rapprochant le plus de l'objectif de départ, servira de recette de base pour l'obtention de fibre transparente.

Liste des échantillons

Éch.	Flux de Ge (cc O ₂ /min)	Flux de P (cc O ₂ /min)	Puissance du dépôt	[Agent nucléant] (mol/l)	[Al] (mol/l)	[Terre-rare] (mol/l)	Nombre de passe de densifica- tion	Échelle de puissance de la densi- fication	Nombre de passe du rétreint	Échelle de puissance du rétreint	Diamètre des part. dans la préforme (nm)	Densité dans la préforme (part./m ²)	Fraction sur- facique (%)	Diamètre des part. dans la fibre (nm)	Densité dans la fibre (part./m ²)	Fraction surfacique (%)
J15	37	20	1,4	Mg=0,7	0	Er=0,01	7	1,2/2,4	7	3,5/4,7	95	305.10 ¹⁰	2,6	110	1,5.10 ¹⁰	0,02
J14	37	20	1,4	Mg=0,3	0	Er=0,01	7	1,2/2,4	7	3,5/4,7	45	220.10 ¹⁰	2,2	190	35.10 ¹⁰	1,1
J13	37	20	1,4	Mg=0,5	0	Er=0,01	7	1,2/2,4	3	3,5/4	125	55.10 ¹⁰	2,5	130	65.10 ¹⁰	1,1
J12	37	20	1,4	Mg=1,5	0	Er=0,01	7	1,2/2,4	7	3,5/4,7	125	120.10 ¹⁰	1,7	70	327.10 ¹⁰	2,3
J11	37	20	1,4	Mg=1	1	Er=0,01	7	1,2/2,4	7	3,5/4,7	-	-	-	-	-	-
J10	37	20	1,4	Mg=1	0,35	Er=0,01	7	1,2/2,4	7	3,5/4,7	50	115.10 ¹⁰	0,5	115	19.10 ¹⁰	0,35
J09	37	20	1,4	Mg=1	0,1	Er=0,01	7	1,2/2,4	7	3,5/4,7	95	148.10 ¹⁰	1,2	125	70.10 ¹⁰	0,9
J08	37	20	1,4	Mg=1	0	Er=0,01	7	1,2/2,4	7	3,5/4,7	190	106.10 ¹⁰	4,1	105	80.10 ¹⁰	0,9
I26	37	20	1,4	Mg=0,5	0	Er=0,01	3	2,2/2,4	7	3,5/4,7	175	80.10 ¹⁰	3	180	52.10 ¹⁰	1,4
I25	37	20	1,4	Mg=0,5	0	Er=0,01	7	1,2/2,4	7	3,5/4,7	145	162.10 ¹⁰	4	160	63.10 ¹⁰	1,4
I23	37	20	1,4	Mg=0,1	0	Er=0,01	7x3	1,2/2,4	7	3,5/4,7	40	430.10 ¹⁰	0,7	-	-	-
I22	37	20	1,4	Mg=0,1	0	Er=0,01	7	1,2/2,4	7	3,5/4,7	30	485.10 ¹⁰	0,4	-	-	-
I21	37	20	1,4	Mg=0,1	0	Er=0,01	3x3	2/2,4	7	3,5/4,7	20	225.10 ¹⁰	0,2	-	-	-
I06	37	20	0,9	Mg=0,1	0	Er=0,01	8	1,0/2,4	7	3,5/4,7				47	175.10 ¹⁰	0,5
I05	37	20	1,1	Mg=0,1	0	Er=0,01	6	1,2/2,2	7	3,5/4,7	75 + 245	69.10 ¹⁰	1,7	60 + 205	85.10 ¹⁰	1,5
I04	37	20	2,2	Mg=0,1	0	Er=0,01	2	2,2/2,4	7	3,5/4,7	30	300.10 ¹⁰	0,3	-	-	-
H18	37	20	1,4	Ca=0,1	0	Er=0,01	5	1,6/2,4	7	3,5/4,7	35 + 150	55.10 ¹⁰	1,3	-	-	-
H16	0	0	1,5	Ca=0,1	0	Er=0,01	6	1,6/2,6	7	3,5/4,7	75(coeur) 120(gaine) 80(global)	255.10 ¹⁰ (coeur) 78.10 ¹⁰ (gaine) 180.10 ¹⁰ (global)	1,6(coeur) 1,6(gaine) 1,7(global)	110	75.10 ¹⁰	0,9
H15	0	20	1,5	Ca=0,1	0	Er=0,01	6	1,5/2,3	6	3,5/4,7	80	52.10 ¹⁰	0,7	100	150.10 ¹⁰	1,8
H09	37	20	1,5	Mg=0,1	0	Er=0,01	4	1,6/2,2	7	3,5/4,7	17	210.10 ¹⁰	0,08	-	-	-
G23	37	20	1,4	Mg=0,1	0	Er=0,01	4	1,6/2,2	7	3,5/4,7	50	325.10 ¹⁰	0,9	40	120.10 ¹⁰	0,3
G22	37	20	1,5	Mg=1	0	Er=0,01	4	1,6/2,2	7	3,5/4,5	145	30.10 ¹⁰	2,2	85	160.10 ¹⁰	2
G21	37	20	1,5	Sr=0,1	0	Er=0,01	4	1,6/2,2	7	3,5/4,5	175	17.10 ¹⁰	0,7	80	72.10 ¹⁰	1
G20	37	20	1,5	Mg=0,1	0	Er=0,01	4	1,6/2,2	7	3,5/4,7	~ 20			-	-	-
G18	37	20	1,5	Ca=0,1	0	Er=0,01	5	1,5/2,3	7	3,5/4,7	75 + 175	26.10 ¹⁰	0,4	100	65.10 ¹⁰	0,7
E37	37	20	1,6	Ca=0,1	1	Er=0,01	7	1,5/3	5	3,5/4	-	-	-	-	-	-
E34	37	40	1,4	Ca=0,01	0	Er=0,01	8	1,3/3	5	3,5/4	-	-	-	-	-	-
E33	37	0	1,8	Ca=0,1	0	Er=0,01	9	1,3/3	5	3,5/4,5	40(coeur) 50(gaine) 40(global)	300.10 ¹⁰ (coeur) 115.10 ¹⁰ (gaine) 150.10 ¹⁰ (global)	0,4(coeur) 0,3(gaine) 0,3(global)	65	54.10 ¹⁰	0,3
E31	37	0	1,8	Ca=0,1	0	Er=0,01	9	1,3/3	5	3,5/4	40(coeur) 80(gaine) 55(global)	260 .10 ¹⁰ (coeur) 80.10 ¹⁰ (gaine) 105.10 ¹⁰ (global)	0,4(coeur) 0,5(gaine) 0,5(global)	50	60.10 ¹⁰	0,2
E30	37	0	1,8	Ca=0,1	0	Er=0,002	9	1,3/3	4	3,5/4	40(coeur) 70(gaine) 55(global)	185.10 ¹⁰ (coeur) 40.10 ¹⁰ (gaine) 55.10 ¹⁰ (global)	0,4(coeur) 0,3(gaine) 0,3(global)	50	60.10 ¹⁰	0,1
E29	37	0	1,5	Ca=0,1	0	0	9	1,3/3	6	3,5/4	85	40.10 ¹⁰	0,3			
E25	37	40	1,4	Ca=0,1	0	Er=0,01	8	1,3/3	6	3,5/4	185	20.10 ¹⁰	1	120	43.10 ¹⁰	0,6
E24	37	20	1,6	0	0	Er=0,01	7	1,5/3	6	3,5/4	-	-	-	-	-	-
E23	37	20	1,6	Ca=0,1	0	Er=0,01	7	1,5/3	7	3,5/4	130	70.10 ¹⁰	1,5	50 + 140	110.10 ¹⁰	1
E01	37	20	1,7	Ca=0,01	0	Tm=8.10 ⁻⁴	7	1,5/2,9	6	3,5/4,5	-	-	-	30	3.10 ¹⁰	0,004
D41	37	20	1,7	Ca=0,1	0	Tm=8.10 ⁻⁴	7	1,5/2,9	6	3,5/4,5	50	42.10 ¹⁰	0,1	150	17.10 ¹⁰	0,3
D30	37	20	1,7	Ca=1	0	Tm=8.10 ⁻⁴	7	1,5/2,9	6	3,5/4,5	32 + 140	107.10 ¹⁰	2	160	84.10 ¹⁰	3,5
D29	37	20	1,8	Na=1	0	Tm=8.10 ⁻⁴	7	1,5/2,9	6	3,5/4	-	-	-	-	-	-
D28	37	20	1,7	Ca=1	0	Tm=8.10 ⁻⁴	7	1,5/2,9	10	3,5/4				150	55.10 ¹⁰	1,34
D27	37	20	1,3	Ca=1,Na=1	0	Tm=8.10 ⁻⁴	7	1,5/2,9	6	3,5/4	150	12,3.10 ¹⁰	2			

Bibliographie

- [1] B. N. SAMSON, P. A. TICK et N. F. BORRELLI, "Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier". *Optics Letters* **26** (145) (2001).
- [2] A.V. KIR'YANOV, M.C. PAUL, YU.O. BARMENKOV, S. DAS, M. PAL, S.K. BHADRA, L. ESCALANTE ZARATE et A.D. GUZMAN-CHAVEZ, "Fabrication and characterization of new Yb-doped zirconia-germano-alumino silicate phase-separated nano-particles based fibers". *Optics Express* **19** (16), 14 823–14 837 (2011).
- [3] M. C. PAUL, S. BYSAKH, S. DAS, S. K. BHADRA, M. PAL, S. YOO, M. P. KALITA, A. J. BOYLAND et J.K. SAHU, "Yb₂ O₃ - doped YAG nano-crystallites in silica-based core glass matrix of optical fiber preform". *Materials Science and Engineering B* **175** (2), 108–119 (2010).
- [4] M. C. PAUL, A. V. KIR'YANOV, YU. O. BARMENKOV, S. DAS, M. PAL, S. K. BHADRA, A. J. BOYLAND S. YOO, J. K. SAHU, A. MARTÍNEZ-GAMEZ et J. L. LUCIO-MARTÍNEZ, "YbO Doped Yttrium-Alumino-Silicate Nano-Particles Based LMA Optical Fibers for High-Power Fiber Lasers". *Journal of Lightwave Technology* **30** (13) (2012).
- [5] D. COLLADON, "On the reflections of a ray of light inside a parabolic liquid stream". *Comptes Rendus* **15** pages 800–802 (1842).
- [6] D.B. KECK et P.C. SCHULTZ, "Methode of producing optical waveguide fibers". Rapport technique 3 711 262, United States Patent Office (1973).
- [7] S. B. POOLE, D. N. PAYNE et M. E. FERMAN, "Fabrication of low-loss optical fibres containing rare-earth ions". *Electronics Letters* **21**, 737–738 (1985).
- [8] J. E. TOWNSEND, S. B. POOLE et D. N. PAYNE, "Solution-doping technique for fabrication of rare-earth-doped optical fibers". *Electronics Letters* **23** (7), 329–331 (1987).
- [9] R. J. MEARS, L. REEKI, S. B. POOLE et D. N. PAYNE, "Low-threshold tunable CW and Q-switched fibre laser operating at 1.55 μ m". *Electronics Letters* **22**, 159–160 (1986).
- [10] J. HECHT, *City of Light : The Story of Fiber Optics*. Oxford University Press (1999).
- [11] A. K. GHATAK et K. THYAGARAJAN, *An introduction to fiber optics*. Cambridge University Press (1998).
- [12] J. P. MEUNIER, P. NOUCHI, E. MARIN et P. GUENOT, *Physique et technologie des fibres optiques*. Hermes Science Publication (2003).

- [13] M. BORN et E. WOLF, *Principles of optics*. Pergamon Press (2000).
- [14] X. ZHU et N. PEYGHAMBARIAN, “Review article high-power ZBLAN glass fiber lasers : review and prospect”. *Advances in OptoElectronics* **23** (ID 501956) (2010).
- [15] . D. AGGARWAL et J. S. SANGHERA, “On the reflections of a ray of light inside a parabolic liquid stream”. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **4**, 665 (2002).
- [16] M. J. F. DIGONNET, *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. Marcel Dekker, Inc. - CRC Press (2001).
- [17] G. LIU et B. JACQUIER, *Spectroscopic properties of rare earths in optical materials*. Springer (2005).
- [18] B. HENDERSON et G. F. IMBUSCH, *Optical spectroscopy of inorganic solids*. Oxford University Press (1989).
- [19] E. DESURVIRE, *Erbium-doped fiber amplifiers, principles and applications*. Wiley Interscience (1994).
- [20] A. YARIV, *Quantum electronics, vol. 3ème édition*. John Wiley & Sons (1998).
- [21] C. B.LAYNE, W. H. LOWDERMILK et M. J. WEBER, “Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses”. *Physical Review B* **16**, 10–20 (1977).
- [22] C. B.LAYNE et M. J. WEBER, “Multiphonon relaxation of rare-earth ions in beryllium-fluoride glasses”. *Physical Review B* **16**, 3259–3261 (1977).
- [23] W. J. MINISCALCO, “Erbium-Doped Glasses for Fiber Amplifiers at 1500nm”. *Journal of Lightware Technology* **9** (2) (1991).
- [24] W. H. ZACHARIASEN, “The atomic arrangement in glass”. *Journal of the Chemical Society* **54**, 3841 (1932).
- [25] G.N. GREAVES, “EXAFS and the structure of glass”. *Journal of Non-Crystalline Solids* **7**, 203–217 (1985).
- [26] G. N. GREAVES, *Glass, Science and Technology : X-Ray Absorption Spectroscopy*. Academic Press (1990).
- [27] R. J. CHARLES, “Phase separation in borosilicate glasses”. *Journal of the American Ceramic Society* **47** (11), 559–563 (1964).
- [28] J. H. CAHN et R. J. CHARLES, “The initial stages of phase separation in glasses”. *Physics and Chemistry of Glasses* **6** (5), 101 (1965).
- [29] P. F. JAMES, “Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses”. *Journal of Non-Crystalline Solids* **73** (1-3), 517–540 (1985).
- [30] E. A. PORAI-KOSHITS et V. I. AVERJANOV, “Primary and secondary phase separation of sodium silicate glasses”. *Journal of the American Ceramic Society* **1** (1), 29–38 (1968).
- [31] M. ARBAB, V. K. MARGHUSSIAN, H. SARPOOLAKY et M. KORD, “The effect of RO oxides on microstructure and chemical durability of borosilicate glasses opacified by P₂O₅”. *Ceramics International* **33** (6), 101 (2005).
- [32] S. SCHULLER, O. PINET, A. GRANDJEAN et T. BLISSON, “Phase separation and crystallization of borosilicate glass enriched in MoO₃, P₂O₅, ZrO₂, CaO”. *Physics of Non-Crystalline Solids* **354** (2-9), 296–300 (2008).

- [33] J. E. SHELBY, *Introduction to Glass Science and Technology*. Cambridge, UK (1997).
- [34] S. SEN et T. MUKERJ, “A generalized classical nucleation theory for rough interfaces : application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **246** (3), 229–239 (1999).
- [35] I. GUTZOW, R. PASCOVA et J. W. P. SCHMELZER, “Glass transition behavior : A generic phenomenological approach”. *International Journal of Applied Glass Science* **1** (3), 221–236 (2010).
- [36] M. ROSKOSZ, M. J. TOPLIS et P. RICHET, “Kinetic vs. thermodynamic control of crystal nucleation and growth in molten silicates”. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 180–184 (2006).
- [37] M. C. WEINBERG, E. D. ZANOTTO et S. MANRICH, “Classical nucleation theory with a size dependent interfacial tension : $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ crystal nucleation”. *Physics and Chemistry of Glasses* **33** (3), 99–102 (1992).
- [38] V. TALANQUER et D. W. OXTOPY, “Crystal nucleation in the presence of a metastable critical point”. *Journal of Chemical Physics* **109** (1), 223–227 (1998).
- [39] G.N. GREAVES, “Control of protein crystal nucleation around the metastable liquid-liquid phase boundary”. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **97** (12), 6277–6281 (2000).
- [40] J. F. LUTSKO et G. NICOLIS, “Theoretical evidence for a dense fluid precursor to crystallization”. *Physical Review Letters* **96**, 046 102 (2006).
- [41] P. G. VEKILOV, “Nucleation”. *Crystal Growth & Design* **15** (2011).
- [42] O. DARGAUD, L. CORMIER, N. MENGUY, G. PATRIARCHE et G. CALAS, “Mesoscopic scale description of nucleation processes in glasses”. *Applied Physics Letters* **99** (2) (2011).
- [43] O. DARGAUD, L. CORMIER, N. MENGUY et G. PATRIARCHE, “Multi-scale structuration of glasses : Observations of phase separation and nanoscale heterogeneities in glasses by z-contrast scanning electron transmission microscopy”. *Journal of Non-Crystalline Solids* **6**, 1257–1262 (2012).
- [44] X. BIDAULT (ENCADRÉ PAR S. CHAUSSEMENT), *Élaboration et mise en oeuvre d'un potentiel effectif pour la modélisation d'un verre binaire $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ dopé terre rare : Rapport de Master 1*. Thèse de diplôme, Université d'Angers (2011).
- [45] X. BIDAULT (ENCADRÉ PAR S. CHAUSSEMENT), *Exploitation et mise en oeuvre de la technologie CUDA pour l'étude de la démixtion d'un verre binaire $\text{MgO}-\text{SiO}_2$: Rapport de Master 2*. Thèse de diplôme, Université d'Angers (2012).
- [46] J. E. MIDWINTER et C. R. DAY, “Drawing dielectric optical waveguides”. Rapport technique US4101305, United States Patent Office (1978).
- [47] N. K. GOEL, R. H. STOLEN, S. MORGAN, J. K. KIM, D. KOMINSKY et G. PICKRELL, “Core-suction technique for the fabrication of optical fiber preforms”. *Optics Letters* **31** (4), 438–40 (2006).
- [48] S. R. NAGEL, J. B. MACCHESNEY et K. L. WALKER, “An Overview of the Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD) Process and Performance”. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **QE-18** (4) (1982).

- [49] J.B. MACCHESNEY, P.B. O'CONNOR, F.V. DiMARCELLO, J.R. SIMPSON et P.D. LAZAY, "Preparation of low loss optical fibers using simultaneous vapor deposition and fusion". pages 40–44, Proceedings of the International Congress on Glass 10th, Kyoto, Japan (1974).
- [50] J. B. MACCHESNEY, P. B. O'CONNER et H. M. PRESBY, "A new technique for the preparation of low-loss and graded-index optical fiber". *IEEE* **62**, 1280–1281 (1974).
- [51] J.B. MACCHESNEY et P.B. O'CONNOR, "Optical fiber fabrication and resulting product". Rapport technique 4 217 027, United States Patent Office (1980).
- [52] E. MAURICE, *Phénomène multiphotoniques dans les fibres optiques de silice dopée terres rares application à un capteur de température*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis (1994).
- [53] C. MEUNIER, *Contribution à la création d'un centre de fabrication de préformes pour fibres optiques hors normes premières réalisations*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis (1988).
- [54] L. WOOD, K. L. WALKER, J. R. SIMPSON, J. B. MACCHESNEY, D. L. NASH et P. ANGUEIRA, "Chemistry of the MCVD process for making optical fibers". pages 1.2–1–1.2–4, 7th European Conference on Optical Communication, Copenhagen Denmark (1981).
- [55] P. KLEINERT, D. SCHMIDT, J. KIRCHHOF et A. FUNKE, "About the oxidation of SiCl_4 and GeCl_4 in homogeneous gaseous phase". *Kristall und Technik* **15** (4), 85–90 (1980).
- [56] B. DUSSARDIER, *Fibres optiques dopées aux terres rares fabrication, caractérisation et amplification selective*. Thèse de doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis (1992).
- [57] J. A. LEWIS, "The collapse of a viscous tube". *The Journal of Fluid Mechanics* **81**, 129–135 (1977).
- [58] J. KIRCHHOF, "A hydrodynamic theory of the collapsing process for the preparation of optical waveguide preforms". *Physica Status Solidi A* **60** (2), K127–K131 (1980).
- [59] S. LEPARMENTIER, *Développement et caractérisation de fibres optiques multimatériaux verre-silice ou verre-air-silice réalisées par un procédé basé sur l'utilisation de poudre de verres*. Thèse de doctorat, Université de Limoges (2010).
- [60] A .K. SHARMA, R. JHA et B. D. GUPTA, "Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance : A comprehensive review". *Sensors Journal* **7** (8), 1118–1129 (2007).
- [61] S. D. STOOKEY, *Nucleation Technol.* (1957).
- [62] S. D. STOOKEY, "Catalyzed crystallization of glass in theory and practice". *Ind. Eng. Chem.* **51**, 805 (1959).
- [63] F. AUZEL, D. PECILE et D. MORIN, "Rare earth doped vitroceraamics : New, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion". *Journal of The Electrochemical Society* **122**, 101 (1975).
- [64] Y. WANG et J. OHWAKI, "New transparent vitroceraamics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion". *Applied Physics Letters* **63**, 3268 (1993).
- [65] B. N. SAMSON, L. R. PINCKNEY, J. WANG, G. H. BEALL et N. F. BORRELLI, "Nickel-doped nanocrystalline glass-ceramic fiber". *Optics Letters* **27** (15), 1309–1311 (2002).

- [66] E. M. YEATMAN, M. M. AHMAD, O. MCCARTHY, A. MARTUCCI et M. GUGLIELMI, "Sol-gel fabrication of rare earth doped photonic components". *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **19**, 231–236 (2000).
- [67] G. BRAMBILLA et P. HUA, "Phase separation in highly-photosensitive tin-doped and co-doped silica optical fibers and preforms". Bragg Gratings, Photosensitivity, and Poling in Glass Waveguides (2001).
- [68] G. BRASSE, C. RESTOIN, J. L. AUGUSTE, S. HAUTREUX, J. M. BLONDY, A. LECOMTE, F. SANDOZ et C. PEDRIDO, "Nanoscaled optical fibre obtained by the sol-gel process in the SiO₂-ZrO₂ system doped with rare earth ions". *Optical Materials* **31**, 765–768 (2009).
- [69] S. BERNESCHI, A. CHIAPPINI, M. FERRARI, S. PELLI et G. C. RIGHINI, "Erbium doped silica-hafnia glass ceramic waveguides". *Physica Status Solidi C* **8** (9), 2875–2879.
- [70] A. LE SAUZE, C. SIMONNEAU, ALAIN PASTOURET, DANIEL GICQUEL, L. BIGOT, S. CHOBLET, A. M. JURDYC, B. JACQUIER, D. BAYART et L. GASCA, "Nanoparticle Doping Process : towards a better control of erbium incorporation in MCVD fibers for optical amplifiers" WC5, Optical Amplifiers and Their Applications (2003).
- [71] M. L. ASLUND, A. CANAGASABEY, Y. LIU, K. COOK, J. CANNING, A. GHAS et G. D. PENG, "Internal reaction temperatures of a modified chemical vapour deposition (MCVD) optical fibre preform lathe dynamically measured with regenerated fibre bragg gratings". Conférence AOFT, Melbourne (2010).
- [72] E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS et H. F. MCMURDIE, *Phase Diagrams for Ceramists*. American Ceramics Society (1964).
- [73] P. A. TICK, "Are low-loss glass ceramic optical waveguides possible?" *Optics Letters* **23** (24), 1904 (1998).
- [74] P. A. TICK, N. F. BORRELLI et I. M. REANEY, "The relationship between structure and transparency in glass-ceramic materials". *Optical Materials* **15**, 81–91 (2000).
- [75] M. CLARA GONÇALVES, L. F. SANTOS et R. M. ALMEIDA, "Rare-earth-doped transparent glass ceramics". *Comptes Rendus Chimie* **5**, 845–854 (2002).
- [76] P. C. SCHULTZ, "Ultraviolet absorption of titanium and germanium in fused silica". pages 155–163, 11th International Congress on Glass (1977).
- [77] P. C. SCHULTZ. Rapport technique 40420404 (1977). U.S. Patent.
- [78] L. G. VAN UITERT, D. A. PINNOW, J. C. WILLIAMS, T. C. RICH, R. E. JARGER et W. H. GRODKIEWICZ, "Borosilicate glasses for fiber optical waveguides". *Materials Research Bulletin* **8**, 469 (1973).
- [79] K. RAU, A. MUHLICH et ET N. TREBER. Topical Meeting on Optical Fibre Transmission (1977).
- [80] G. VIENNE, *Fabrication and characterisation of ytterbium : erbium codoped phosphosilicate fibres for optical amplifiers and lasers*. Thèse de doctorat, Southampton (1996).
- [81] H. DEMERS, N. POIRIER-DEMERS, A. RÉAL COUTURE, D. JOLY, M. GUILMAIN, N. DE JONGE et D. DROUIN, "Three-Dimensional Electron Microscopy Simulation with the CASINO Monte Carlo Software". *Scanning* **33**, 135–146 (2011).

- [82] J. N. DEMAS, *Excited State Lifetime measurements*. Academic Press (1983).
- [83] G. DANTELLE, *Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides : Matériaux nano-composites luminescents à 1.5 μm* . Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI (2006).
- [84] F. C. KRACEK, "System $\text{SiO}_2\text{-2Na}_2\text{O-SiO}_2$ ". *Journal of the American Chemical Society* **61**, 2869 (1939).
- [85] B. PHILLIPS et A. MUAN, "Phase Equilibria in the System CaO-Iron Oxide- SiO_2 , in air". *Journal of the American Chemical Society* **42** (9), 414 (1959).
- [86] J. BARTON et C. GUILLEMET, *Le verre science et technologie*. EDP Sciences (2005).
- [87] F. D'ACAPITO, S. MOBILIO, P. GASTALDO, D. BARBIER, L.F. SANTOS, O. MARTINS et R.M. ALMEIDA, "Local order around Er^{3+} ions in $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glassy films studied by EXAFS". *Journal of Non-Crystalline Solids* **293-295**, 118–124 (2001).
- [88] F. ROCCA, M. FERRARI, A. KUZMIN, N. DALDOSSO, C. DUVERGER et F. MONTI, "EXAFS studies of the local structure of Er^{3+} ions in silica xerogels co-doped with aluminium". *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **293-295**, 112–117 (2001).
- [89] F. D'ACAPITO, C. MAURIZIO, M. C. PAUL, TH. S. LEE, W. BLANC et B. DUSSARDIER, "Role of CaO addition in the local order around Erbium in $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ fiber preforms". *Materials Science and Engineering : B* **146**, 167–170 (2008).
- [90] A. SAFAEI, M. ATTARIAN SHANDIZ, S. SANJABI et Z. H. BARBER, "Modelling the size effect on the melting temperature of nanoparticles, nanowires and nanofilms". *Journal of Physics : Condensed Matter* **19** (21) (2007).
- [91] F. MADY, M. BENABDESSELAM et W. BLANC, "Thermoluminescence characterization of traps involved in the photodarkening of ytterbium-doped silica fibers". *Optics Letters* **35** (21), 3541–3543 (2010).
- [92] J. TRONTO, S. J. LIMA RIBEIRO, J. B. VALIM et R. R. GONCALVES, "Visible and near-infrared luminescent Eu^{3+} or Er^{3+} doped laponite-derived xerogels and thick films : structural and spectroscopic properties". *Materials Chemistry and Physics* **113**, 71–77 (2009).
- [93] L. MARTEL, M. ALLIX, F. MILLOT, V. SAROU-KANIAN, E. VE?RON, S. ORY, D. MASSIOT et M. DESCHAMPS, "Controlling the size of nanodomains in calcium aluminosilicate glasses". *The Journal of Physical Chemistry C* **115** (39), 18 935–18 945 (2011).
- [94] A. DHAR, M. PAUL, M. MONDAL, S. SEN, H. SEKHAR et R. SEN, "Characterization of porous core layer for controlling rare earth incorporation in optical fiber optics". *Optics Express* **14** (20), 438–40 (2006).
- [95] F. Z. TANG, P. MCNAMARA, G. W. BARTON et S. P. RINGER, "Microscale inhomogeneities in aluminium solution-doping of silica-based optical fibers". *Journal of the American Chemical Society* **352**, 3799–3807 (2007).
- [96] M. PAL, R. SEN, M. C. PAUL, S. K. BHADRA, S. CHATTERJEE, D. GHOSAL et K. DASGUPTA, "Investigation of the deposition of porous layers by the mcvd method for the preparation of rare-earth doped cores of optical fiber". *Optics Communications* **254**, 88–95 (2005).

- [97] R. PERETTI, A.M. JURDYC, B. JACQUIER, W. BLANC et B. DUSSARDIER, “Spectroscopic signature of phosphate crystallization in erbium-doped optical fibre preforms”. *Optical Materials* **33**, 835–838 (2011).
- [98] A. SAITOH, S. MATSUISHI, C. SE-WEON, J. NISHII, M. OTO, M. HIRANO et H. HOSONO, “Elucidation of codoping effects on the solubility enhancement of Er^{3+} in SiO_2 glass : striking difference between Al and P codoping”. *J Phys Chem B* **110** (15), 7617 (2006).

Résumé :

Les fibres optiques dopées aux ions erbium sont utilisées pour réaliser des amplificateurs. Dans un objectif de contrôler et de modifier les propriétés spectroscopiques de l'erbium dans ces fibres optiques à base de silice, nous étudions une voie originale consistant à encapsuler ces ions dans des nanoparticules d'oxyde obtenues in-situ directement au cours du procédé MCVD. La modification de l'environnement local de l'erbium permet de modifier les propriétés spectroscopiques. Ces nanoparticules apparaissent au cours de la fabrication grâce à l'incorporation d'un agent nucléant. Les cycles thermiques nécessaires à la fabrication de la préforme permettent alors de déclencher une séparation de phases spontanée. Cette thèse a pour but d'étudier l'influence des différents paramètres de fabrication (concentration en agent nucléant dans la solution de dopage, phases de consolidation ou de rétreint, etc) sur les caractéristiques des nanoparticules et les propriétés spectroscopiques de l'erbium. L'étude des paramètres est regroupée dans ce manuscrit suivant deux axes : composition du matériau et cycles thermiques. Les nanoparticules ont été principalement caractérisées par Microscopie Électronique à Balayage (MEB). La spectroscopie de l'erbium a été analysée en réalisant des mesures de spectres d'émission et de temps de vie de la fluorescence à $1,5\mu m$. Des modifications spectroscopiques (élargissement de 40 à 60% de la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission) ont été obtenues seulement pour les fibres présentant des diamètres moyens de particule élevés ($50nm$). Les critères de transparence ne pourront donc être satisfaits qu'en jouant sur la densité de particules.

Mots clés : Fibres optiques, erbium, séparation de phases, nanoparticules, MCVD

Abstract :

Erbium-doped optical fibres are commonly used to realize amplifiers. To control and modify erbium spectroscopic properties in these silica-based optical fibres, we study an original way that consists in encapsulating ions into oxide nanoparticles obtained in-situ, directly during MCVD process. The modification of the erbium local environment allows to modify spectroscopic properties. These nanoparticles appear during the fabrication with the incorporation of a nucleation agent. Thermal cycles necessary to the preform fabrication ensure therefore to activate a spontaneous phase separation. This thesis aims to study the effect of different fabrication parameters, such as nucleating agent concentration in the doping solution or consolidation and collapsing phases, on the nanoparticle characteristics and erbium spectroscopic properties. In this manuscript, this study of the different parameters is organised in two axes : material composition and thermal cycles. Nanoparticles have mainly been characterised by Scanning Electron Microscopy (SEM). Erbium spectroscopy has been analysed by means of emission spectrum measurements as well as measurements of the $1,5\mu m$ fluorescence lifetime. Spectroscopic modifications, i.e. emission spectrum broadening of 40 until 60%, have only been obtained for fibres that exhibit particles with high mean diameters ($50nm$). Transparency criteria could only be satisfied while manipulating particle density.

Key words : Optical fibers, erbium, phase separation, nanoparticles, MCVD

